

電極表面上に固定化した金ナノ粒子の
特性と挙動に関する分光電気化学的研究

2006 年 7 月

長崎大学大学院生産科学研究科
物質科学専攻

豊田 歩

目次

	page
第1章 序論	1
1.1 本研究の目的	1
1.1.1 従来の研究と背景	1
1.1.1.1 金属ナノ粒子のプラズモン吸収	1
1.1.1.2 金属ナノ粒子の電子的性質	2
1.1.1.3 機能性電極	4
1.1.1.4 電極表面上への金属ナノ粒子の固定化	5
1.1.1.5 電極表面上に固定化した金属ナノ粒子の界面機能と分光電氣化 学的キャラクタリゼーション	7
1.1.2 従来研究の背景および課題	9
1.2 本研究の概要	15
参考文献	17
第2章 電位変調分光電氣化学手法の理論	21
2.1 電位変調紫外・可視反射(Electroreflectance: ER)分光法	21
2.1.1 ER 法の原理	21
2.1.2 測定法の概要	22
2.1.3 測定装置	23
2.1.4 ER シグナルの意味	25
2.1.5 測定手法と測定例	26
2.2 電位変調紫外・可視透過吸収(Potential-Modulated UV-Vis Transmission- Absorption: PMTA)分光法	29
参考文献	32

第 3 章 ITO 電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の	33
定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトル	
3.1 緒言	33
3.2 実験	35
3.2.1 化合物	35
3.2.2 修飾 ITO 電極の作製	36
3.2.3 電気化学測定	36
3.2.4 定電位透過吸収スペクトル測定	37
3.2.5 電位変調透過吸収(PMTA)スペクトル測定	37
3.2.6 SEM 観察および AFM(DFM)観察	39
3.3 結果および考察	39
3.3.1 金ナノ粒子固定化 ITO 電極の構造	39
3.3.2 定電位透過吸収スペクトル測定	42
3.3.3 電位ステップクーロメトリー測定	45
3.3.4 PMTA スペクトル測定	46
3.3.5 インピーダンスおよび PMTA シグナルの周波数依存性	49
3.3.6 溶液種の電気化学	53
3.4 まとめ	54
参考文献	56
第 4 章 シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の電位	58
ステップに応答したスペクトル変化の時間依存性	
4.1 緒言	58
4.2 実験	60
4.2.1 化合物	60

4.2.2	金ナノ粒子の調製	60
4.2.3	修飾 ITO 電極の作製	60
4.2.4	電気化学測定	61
4.2.5	分光化学測定	61
4.3	結果	62
4.3.1	電位ステップおよび電位掃引に応答した吸光度変化	62
4.3.2	様々な添加塩の吸光変化に対する効果	66
4.3.3	金ナノ粒子固定化有機膜末端基効果	71
4.4	考察	72
4.4.1	吸着ハライドの添加による金ナノ粒子の吸収スペクトル変化	72
4.4.2	吸光度および電荷変化の同時測定	74
4.4.3	インピーダンス測定結果、および遅い応答の原因となりうる因子 についての考察	76
4.5	まとめ	78
	参考文献	80
第 5 章	電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチ オンを配置したときの特異的な ER および吸収スペクトル	82
5.1	緒言	82
5.2	実験	84
5.2.1	化合物	84
5.2.2	修飾 ITO 電極の作製	84
5.2.3	電気化学測定	85
5.2.4	定電位透過吸収スペクトル測定	85
5.2.5	PMTA スペクトル測定	85

5.3	結果	86
5.3.1	金電極での ER 測定	86
5.3.2	金ナノ粒子固定化 MPSiO 膜修飾 ITO 電極での透過吸収測定	92
5.3.3	CV 測定	92
5.3.4	定電位透過吸収スペクトル測定	94
5.3.5	PMTA スペクトル測定	96
5.3.6	PMTA ボルタモグラム測定	98
5.4	考察	100
5.5	まとめ	102
	参考文献	103
第 6 章	金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化した ITO 電極の透過分光測定と成長溶液を用いた粒子成長	105
6.1	緒言	105
6.2	実験	107
6.2.1	化合物	107
6.2.2	金ナノ粒子の調製	108
6.2.3	修飾 ITO 電極の作製	108
6.2.4	電気化学測定	109
6.2.5	分光化学測定	109
6.3	結果および考察	110
6.3.1	アミド結合を介して導入した末端メチル基ビオロゲン(V-C ₇)修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極系	110
6.3.2	アミド結合を介して導入した末端カルボキシル基ビオロゲン(V-COOH)修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極系	119

6.3.3 アミド結合を介して導入した V-C ₇ 修飾膜上に固定化した金ナノ 粒子の粒子成長とキャラクタリゼーション	127
6.4 まとめ	134
参考文献	136
第7章 結論	137
7.1 総括	137
7.2 今後の展望	141
論文リスト	143
謝辞	144

第1章 序論

1.1 本研究の目的

1.1.1 従来の研究と背景

1.1.1.1 金属ナノ粒子のプラズモン吸収

金コロイド溶液は、これらの粒子の小ささに起因して非常に特徴的な“赤色”を呈する。ナノメートルサイズでは、電子雲が粒子表面で振動し、特定のエネルギーの電磁波を吸収する(正確には、粒子の伝導帯の自由電子の集団的振動(collective oscillation)が光の電磁場によって励起される)[1-3]。プラズモン吸収として知られているこの光励起過程は、メソスケール金属表面の特徴的な性質である。さらに小さい粒子(量子サイズ、 $<1-2$ nm)では、粒子中の電子が不連続なエネルギー準位を有するのでこの現象は見られない一方、HOMO-LUMO 遷移に応答する光吸収を示す(Fig. 1-1)。バルク金属が持つ UV-Vis-NIR 領域の連続的な吸収帯は、主にバンド間遷移による吸収である。金ナノ粒子のプラズモン吸収は、ローマ時代には既に“ruby”ガラスの製造に利用されていた。多くの貴金属ナノ粒子は、可視領域にプラズモン吸収を示し(例えば、粒径 10 nm の銀粒子は ~ 350 nm)、半導体コロイドは低い自由電子密度に起因して赤外領域に吸収を示す。プラズモン吸収の波長と極大吸収強度は、粒子のサイズ[3-5]や形状[6,7]のみならず、温度[4]、粒子電荷[8-11]、凝集状態[12,13]、周囲媒体(表面官能基や溶媒など)の物理化学ミクロ環境(誘電率、複素屈折率) [1,14-16]のような様々な因子に依存する。粒子上の電子密度の増大は粒子のプラズマ振動数を増大させ、プラズモン吸収帯をブルーシフトさせる。粒子の凝集は、新たな低エネルギー吸収ピークの出現の原因となり、それは粒子間プラズモンカップリングに起因する。周囲媒体の屈折率の増大は、プラズモン吸収帯の位置をレッドシフトさせる。金属コロイド溶液や基板表面上の金属ナノ粒子単分子層において、プラズモン吸収は分析手段と

して利用できる[17]。

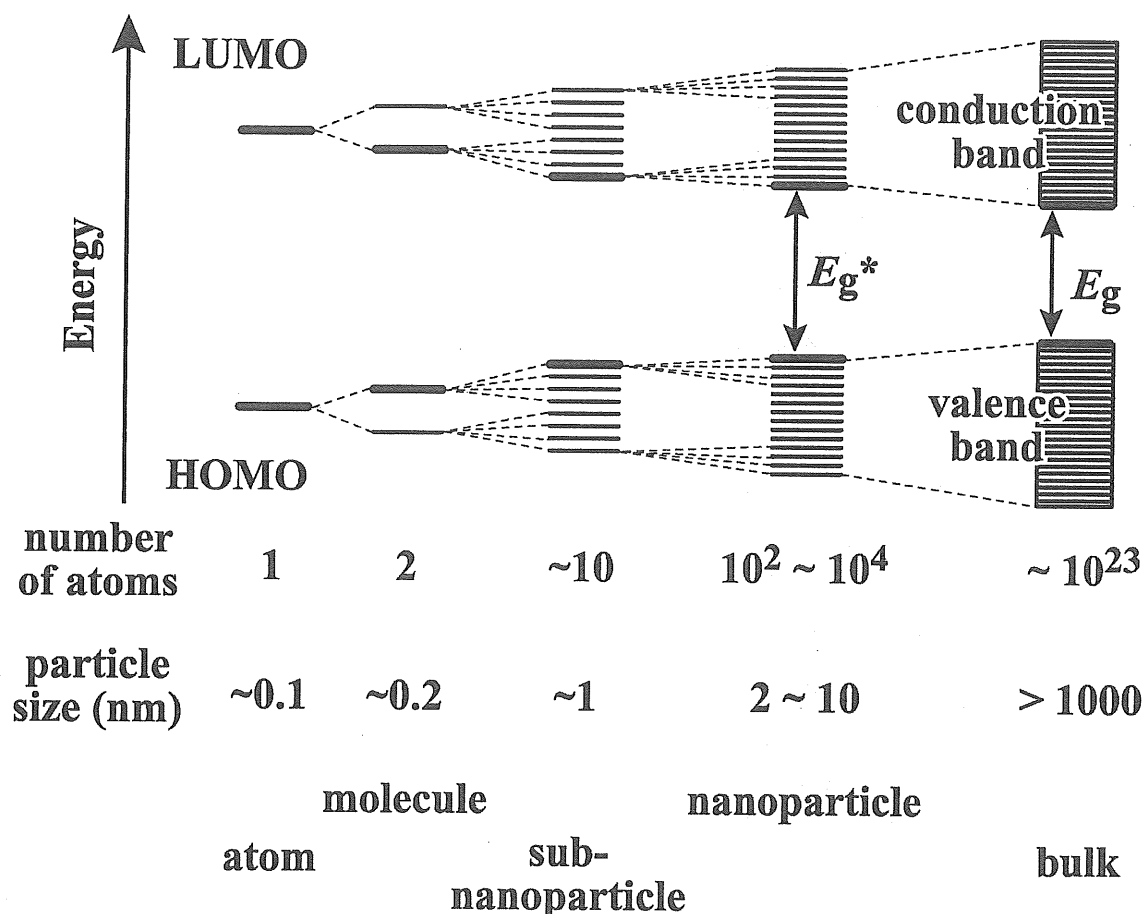


Fig. 1-1. Schematic representation of relationship between metal particle size and band gap (E_g).

1.1.1.2 金属ナノ粒子の電子的性質

特定の厚みの絶縁層で表面修飾された金属ナノ粒子の粒径が数 nm よりも十分に小さいとき、粒子の静電容量 C は aF (10^{-18} F) より小さくなる。このとき、金属電極から粒子にトンネル過程で一電子が注入されると、静電的エネルギー $E_{el} = e^2/2C$ が熱的エネルギー $E_t = kT$ (e は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度) よりも大きいために、次の一電子移動に余分な電位差 $\Delta V = kT/e$ 以上が必要になる。これは階段状の電流-電

位曲線として観測され、クーロン・ステアケースと呼ばれている。この現象がクーロンブロッケードであり、一電子ずつの注入が DPV 応答によって確認される[18-21]。例えば、ヘキサントチオール修飾 Au_{147} 粒子(半径 0.81 nm)の場合、1,2-ジクロロエタン中でおおよそ $\Delta V = 0.27$ V 間隔で 15 段階の量子化された二重層充電ピークが室温($T = 295$ K)において観測された(Fig. 1-2) [21]。この挙動は、巨視的には多段階の一電子酸化還元応答に相当し、ピーク電位は、各々 $z/z \pm 1$ の酸化還元対の式量電位と見なせる。また、ヘキサントチオール修飾 Au_{38} 粒子(半径 0.55 nm)の場合には、HOMO-LUMO ギャップ(0.9 V)と近いピーク間隔($\Delta V = 1.2$ V)が、 $+1/0$ と $0/-1$ との酸化還元対の間で得られている(Fig. 1-2) [21]。

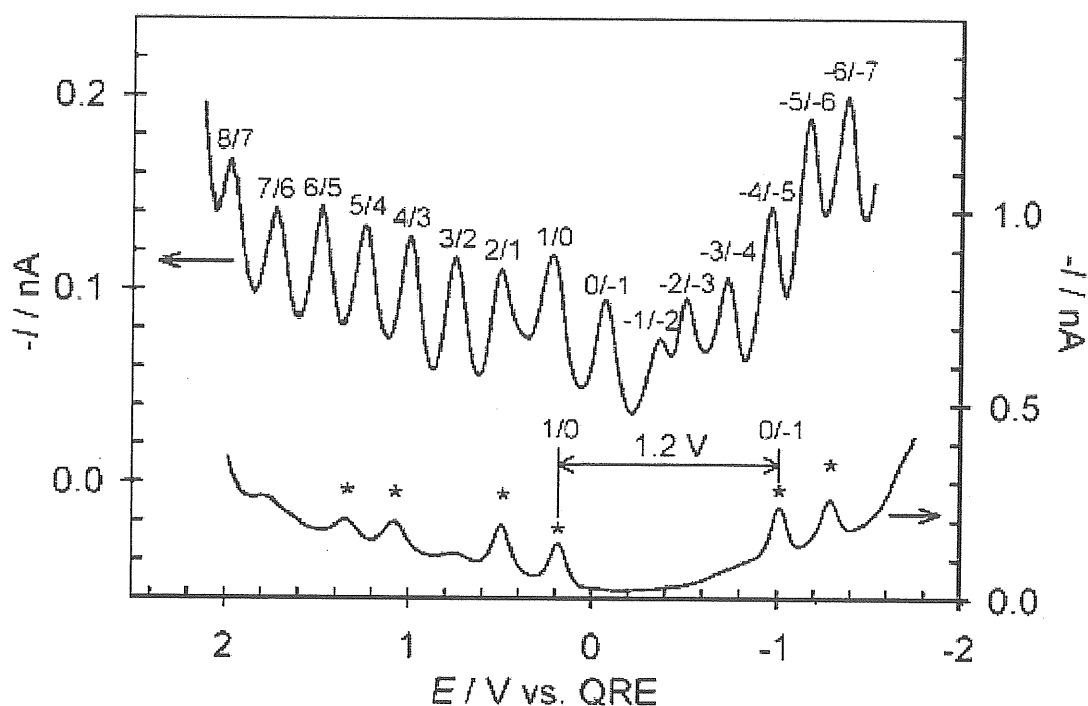


Fig. 1-2. DPV responses for hexanethiol-capped Au nanoparticle solutions measured at a Pt microelectrode; (*upper*) as-prepared 177 μM $\text{C}_6\text{S-Au}_{147}$ showing 15 high-resolution quantized double-layer charging (QDL) peaks and (*lower*) 170 μM $\text{C}_6\text{S-Au}_{38}$ showing a HOMO-LUMO gap. It can be seen that the as-prepared solution contains a residual fraction of Au_{38} that smears out the charging response in E in regions where QDL peaks overlaps. The electrode potential was scanned negative to positive. Reprinted from ref. [21].

1.1.1.3 機能性電極と粒子のマイクロ環境

酸化還元反応種を取り込ませた有機薄膜で表面を修飾した電極(修飾電極)においては、溶液中とは大きく異なった特徴的な反応を示すことが多い。薄膜内は特異的な反応場であり、反応種が感じるマイクロ化学環境が修飾電極の特性を支配する。電極上の修飾膜中以外では反応種が示さないような特有の挙動を理解するためには、マイクロ化学環境を把握することが重要である。ここでのマイクロ化学環境とは、電位分布、極性、疎水性、局所 pH、イオン分布などの因子をいう。

膜内の酸化還元活性分子だけでなく、膜中や膜表面に固定化した電子機能性粒子の状態や挙動も、マイクロ化学環境に支配される。また、粒子の状態が翻ってマイクロ環境を変調することも起こりうる。

電極が実際に機能するときにはマイクロ環境は静的ではない。マイクロ環境は、電位の関数である活性種の酸化状態、表面電場($\pm 10^7 \sim 0 \text{ V cm}^{-1}$)、電極表面電荷、粒子の状態などの変化を通じて動的に変化する。反応種が置かれた局所場を評価した検討例は従来よりあるが、*in situ* にマイクロ環境の動的変化を追跡して個々の修飾電極に特有な機能発現と直接関係付けた研究は酸化還元活性分子についてもほとんどなく、金属ナノ粒子については見当たらない。反応種や粒子には、周囲に電場を生成し、電子移動経路を形成し、また誘電特性を変化させるだけでなく、電磁的效果や他の分子との電子的カップリングによって特有の反応場を生み出すものがあり、反応場は電位変化に対して動的であるはずである。さらに、反応場は、活性分子や粒子の媒体との動的相互作用によっても少なくとも局所的に変化する。従って、電極／溶液界面におけるマイクロ化学環境を、*in situ* に測定するための手法を確立し、動的かつ定量的に明らかにすることは意義深い。後に述べるように、本研究では電極上に固定化した金属ナノ粒子の動的挙動について、分光電気化学的手法を用いて明らかにする。

1.1.1.4 電極表面上への金属ナノ粒子の固定化

金属ナノ粒子は、金属表面が露出したままでは凝集しやすい。凝集を防ぐためには、表面を様々な分子で安定に修飾して保護すればよい。金属ナノ粒子の保護剤としては、ポリマーや界面活性剤分子の他、末端基に金属ナノ粒子表面への吸着能を有する修飾分子などが用いられている。修飾分子を適切に選べば、単一のナノ素構造体としての機能を発揮させたり、集積化した超構造体としての機能を発揮させたりすることができる。金属ナノ粒子を機能性材料として用いるためには、サイズや形状の制御、安定性の制御、固定化の手法が重要である。

金属ナノ粒子を機能性電極のビルディングブロックとして用いるために、電極表面や半導体表面上に粒子を固定化(集積化)することで、種々の機能を付与しようという研究が活発に行われている。電気化学の分野において、このような金属ナノ粒子を用いた機能性電極の設計・開発は最も盛んに行われている研究の一つであり、センサーなどの実用化を目指した研究例も多い[22-33]。

電極などの固体表面に機能性薄膜を形成する方法は数多く存在する。その中で、電極表面に目的とする機能を付与し、高度な機能を発現させたり機能制御を行うためには、電極表面の修飾層が分子レベルで制御できることが望ましい。したがって、修飾層の構造と機能の関係を分子レベルで議論し新たな機能設計を行うためには、機能性分子の配向・構造を制御して配列・固定化することが必要である。

一般的には、ナノ粒子表面への吸着能を有する末端基を溶液側に付けた有機薄膜を電極上に作製すれば、安定に粒子を固定化できる。そこで多用されている金属ナノ粒子固定化法の一つが、自己集合(self-assembly)法によって作製した有機薄膜修飾電極を利用した粒子固定化である。固体表面上に自発的に形成される化学結合を用いて機能性分子を配列・固定化することで安定な機能性表面を創製できる自己集合法を利用すれば、金属ナノ粒子に対するアンカー基を有する分子を電極上に修飾でき、その上に粒子を自己集合、静電相互作用、分子認識などで固定化させることが可能である。自

自己集合法は、操作の簡便さや形成された単分子膜の再現性・安定性などのために、よく用いられている[5,11-13,22,23,27,28,34-40]。例えば、表面に水酸基をもつ ITO(indium tin oxide)電極やガラスなどの基板を、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-Py$ などの末端基とトリアルコキシシリル基($-Si(OR)_3$; $R = Me, Et$)とを有するアルカンを含む溶液に浸漬させると、化学反応によりシロキサン基結合が形成され基板表面に単分子膜が形成される(Fig. 1-3-a) [41]。Allara らによって 1983 年に報告されたチオール吸着法[42]も、金・銀・銅電極や酸化物・半導体電極表面にメルカプチド結合を介した安定な単分子膜を形成する(Fig. 1-3-b)。自己集合法以外にも、キャスト法(溶媒揮発による方法) (Fig. 1-3-c) [10,43,44]、電荷をもったポリマーなどを用いた積層(吸着)法(Fig. 1-3-d) [12,45-47]、LB(Langmuir-Blodgett)法(Fig. 1-3-e) [48-54]などがある。キャスト法は、金属ナノ粒子分散溶液を基板上に塗布して溶媒を揮発させる手法であるが、修飾分子を工夫し分散溶媒を適切に選ぶことで、基板上に規則的にナノ粒子を配列させることが可能である。例えば、ペルフルオロデカンチオール修飾銀粒子をフルオロカーボン溶媒中に分散させ、カーボン支持膜 TEM グリッド上に塗布した場合には、フッ素系修飾分子の剛直な主鎖のために、規則正しいヘキサゴナルパッキングした TEM 像が観測された[43]。また、ポリアリルアミン塩酸塩[12]、ポリイミン[12,45,46]、ポリリジン[46]などのカチオン性ポリマー膜上に、ネガティブ電荷をもった金や銀ナノ粒子を静電的に固定化する手法を用いると、ポリマーとナノ粒子との交互積層膜の構築も可能である。LB 法もまた、密度および規則配列を高度に制御した金属ナノ粒子薄膜の作製を可能とするが、大スケールでの作製には適さない。

金属ナノ粒子固定化電極のキャラクタリゼーションについても精力的に研究が行われており、QCM(水晶発振子マイクロバランス)法[11,46,51]や分光測定による固定化過程の定量的評価のほか、近年においては STM(走査型トンネル顕微鏡)や AFM(原子間力顕微鏡)などの技術の発達や操作の普及により、原子レベルでの直接観察等の評価が可能である [5, 11,12,22,23,27,45,47,49-54,58-60]。

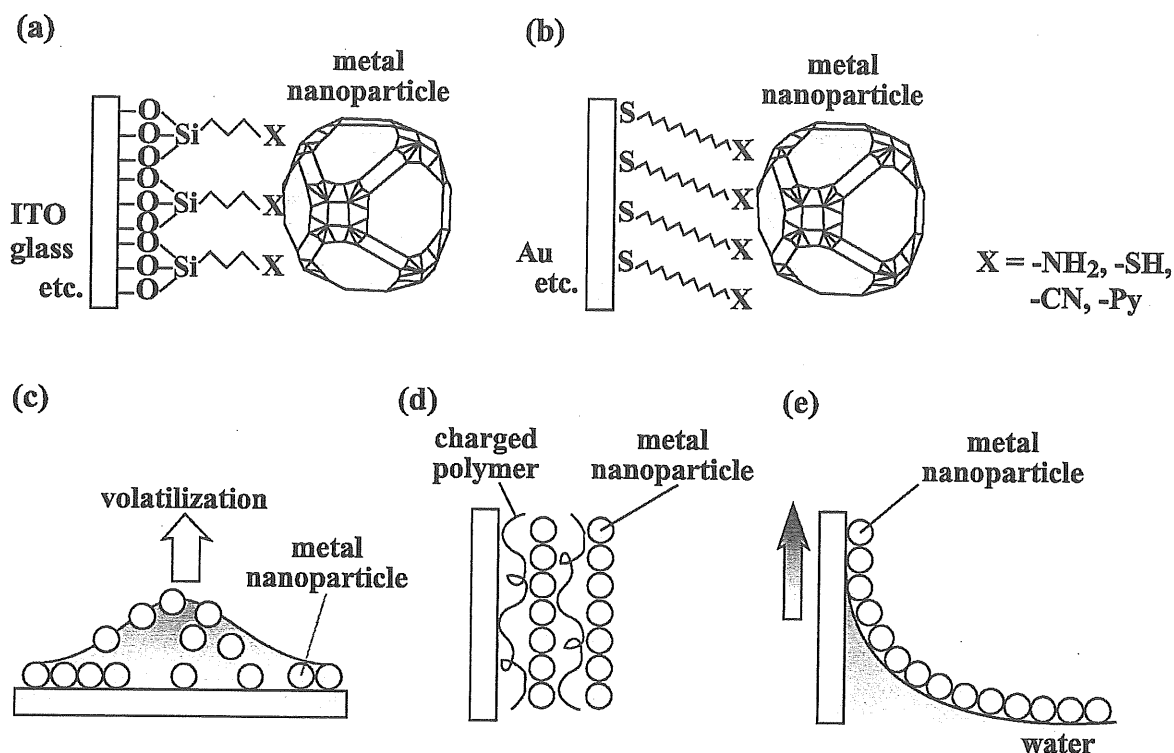


Fig. 1-3. Schematic representation of immobilization methods of metal nanoparticles on substrates. Self-assembly methods used siloxane (a) and mercaptide bonding (b), solvent evaporation method (c), layer-by-layer method used charged crosslinker-polymer (d), and LB method (e).

1.1.1.5 電極表面上に固定化した金属ナノ粒子の界面機能と分光電気化学的キャラクタリゼーション

様々な機能性分子で修飾した金属ナノ粒子が最近十数年間で合成され、電極／溶液界面においても機能性ナノ素構造体として世界的に注目されている。しかし、新しい粒子の作製に力が注がれ、電極表面上でまさに機能している状態でのナノ粒子の存在状態や特異的物性の理解はさほど進んでいない。

金属ナノ粒子を電極／溶液界面に固定化すると、プラズモン吸収に基づく光物性、金属ナノ粒子を介した電子移動、量子ドットとしての充放電などの特異的な挙動を示すことが最近明らかになってきた[8,10,11,14,37-40,44,47,58,61-66]。例えば、電子移動経路の形成や極微電気容量での充放電などの電子機能、ラマン散乱[62-64]・SPR(表面プラズモン共鳴)[22,23]・蛍光[37-39]・近接場分光[58,65]の増強効果などの光機能をはじめとする特徴的な物性・機能が発現する。新しい機能系を開発するためには電極表面上の金属ナノ粒子の組織構造、電荷状態や周囲のマイクロ化学環境の把握が必須であるが、粒子の動的挙動を含めて *in situ* に明らかにした研究は、国内外とも限られている。これらを解明し、金属ナノ粒子特有の物性・機能を電極電位の関数としてダイナミックに制御することができれば意義深い。

また、hot particle の存在[47]、STM 銀探針[61]および ATM 金および銀探針[63,64]下において固体基板表面上分子が示す局所的ラマン増強効果、金ナノ粒子存在下での SPR 配置の光吸収過程の増幅や蛍光強度の増強[37-39]などの光照射効果が知られてきている。例えば、Nie らは、単一ローダミン 6G 分子の吸着した銀粒子の SERS(表面増強ラマン散乱)において、ラマン増強ファクターが $10^{14} \sim 10^{15}$ である高活性な“hot particles”を観測し、ロッド状の hot particle や四つが線状に並んだ hot aggregate particles のタッピングモードの AFM 像を示した[47]。これらは、プラズモン光励起下の金ナノ粒子が、特異的マイクロ化学環境を周囲の媒体に醸し出すことを示しているが、現象の機構は理解されていない。一方、末端基にピレン部位を有するアルカンチオールで修飾された金ナノ粒子[67]や、アミノ基を有するピレンの結合した金ナノ粒子[68]の溶液において、異常な蛍光強度の増強を示した。また、金ナノ粒子と近傍ビオロゲン分子とが強い電子的相互作用を示すことを示唆するデータも、暗中で得られている[59]。しかし、光照射下での電子的相互作用が常温で直接検討された例はない。

1.1.2 従来研究の背景および課題

電極表面上における金や銀のような貴金属のナノ粒子の光学特性の電位依存性については、これまでに様々な研究がなされている。多数の報告は、電極表面に固定化したナノ粒子に関して、電位に依存したプラズモン吸収スペクトルバンドのシフトおよびダンピングを記述している[1,8–15,44,60,66]。粒子のプラズモン吸収帯変化の原因として、粒子電荷の変化[8–11]、周囲媒体の誘電特性[1,14–16]、イオンの吸脱着[8,10,13,44,66]などが検討されている。さらに、粒子間相互作用[12,13]もまたスペクトル変化に関与する。

粒子上の電子密度の増大は粒子のプラズマ振動数を増大させ、プラズモン吸収帯をブルーシフトさせる。周囲媒体の屈折率 n_d の増大は、プラズモン吸収帯の位置をレッドシフトさせる。イオンの吸着は、①電荷移動(一電子以下の移動)、②静電誘電率の変化による電気容量の変化、③屈折率の変化を引き起こすので、スペクトル変化に関与する。粒子の凝集は、新たな低エネルギー吸収ピークの出現の原因となり、それは粒子間プラズモンカップリングに起因する。

Kreibig らは、電気二重層と伝導電子密度の変化に起因する静的電荷移動に関して提案されたモデルに基づき、プラズマエネルギー $\hbar\omega_s$ 、すなわちピーク波長が、電子密度 n に依存するために、静的電荷移動に影響を受けることを示した[3]。15 nm 以下の金属ナノ粒子では、次式(1)のようにピークシフトが電子密度の変化($n_1 \rightarrow n_2$))に対するルート依存性を示す。

$$\Delta\omega_s = \{(n_1)^{1/2} - (n_2)^{1/2}\} (e^2 / \varepsilon_0 m_{\text{eff}})^{1/2} (2\varepsilon_m + 1 + \chi_{1,\text{interband}})^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 ω_s は Mie プラズモンピークの振動数ポジション、 e は電子電荷、 m_{eff} は電子の有効質量、 ε_0 は電場定数、 $\varepsilon_{\text{matrix}}$ は媒体の(実数)誘電率、 $\chi_{1,\text{interband}}$ はバンド間遷移感率の実数成分である。また、Ung らは、透明電極セルを用いて水溶液中の 11 nm のポ

リマー保護銀粒子に関して、電位に依存したプラズモン吸収極大変化と粒子電荷変化を実験的に関係付けた[8]。すなわち、電荷密度の増大によってプラズモン吸収帯がブルーシフトした。さらに、ピークシフト($\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$)と表面電荷密度変化($\Delta\sigma$)とを、Mie理論に Drude 自由電子モデルを取り入れて、次式(2)のように定量的に関係づけた。

$$C = \frac{\Delta\sigma}{\Delta E} = \frac{(\lambda_1^2 / \lambda_2^2 - 1)aF}{3V_m \Delta E} \quad (2)$$

ここで、 C は電気二重層容量、 λ_1 と λ_2 とは各々 E_1 と $E_2 = E_1 + \Delta E$ ($\Delta E > 0$)での二つの異なる電位でのプラズモンピーク極大波長、 a は粒子半径、 F はファラデー定数、 V_m はモル体積である。

Templeton らは、ドデカンチオール修飾した 5.2 nm の金ナノ粒子の電位依存したプラズモン吸収を、溶媒屈折率とコア電荷の効果に関するジクロロメタン中のバルク電気分解において、溶媒屈折率が大いほどプラズモン吸収帯位置がレッドシフトすることを示した[14]。このスペクトル変化は、アルカンチオール単分子膜の効果を計算によって考慮した際の Mie 理論による予測と一致した。

Ali と Foss は、半導体 SnO_2 透明電極上にクエン酸保護した 9–21 nm の金ナノ粒子を物理吸着させ、三種の水溶液電解質(0.075 M KPF_6 、 KCl 、 KBr)存在下でプラズモン吸収帯に対する電位依存性を実験した[44]。電極電位がポジティブであるほど、プラズモン吸収帯はレッドシフトして強度が弱くなった。この変化は粒径と電解質アニオンに依存した。すなわち、全ての電解質アニオンにおいて、小さい金粒子(9 nm)でスペクトルシフトは最も顕著であり、粒子径が増加すればその効果は減少した。また、 Cl^- および Br^- 存在下ではプラズモン吸収スペクトル強度のダンピングが観測され、これは、電子平均自由寿命 τ の減少と、金属-ハライド複合体の形成により起こるプラズモン吸収帯領域での吸光の両方またはどちらか一方によると解釈されている。

Schmitt らは、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルシロキサン、ポジティブ電荷をもったポリアリルアミン塩酸塩(PAH)、もしくは枝分かれしたポリカチオンであるポリエチレンイミン(PEI)で修飾したガラスや Mica 基板上に固定化した 14 nm のクエン酸保護金ナノ粒子の吸収スペクトルに関して、金コロイド溶液中への浸漬時間依存性を検討した[12]。PEI の場合には、浸漬時間の増加に伴って粒子の凝集が誘発され、その結果、長波長域に新たな吸収ピークが出現した。また、Shipway らは、アミノプロピルシロキサン修飾した ITO 透明電極上に固定化した 12 nm のクエン酸保護金ナノ粒子および溶液中の金ナノ粒子に対する、カチオンもしくはオリゴカチオン添加によって引き起こされる凝集を検討した[13]。TEM 像および吸収スペクトルにおける $\lambda = 600\text{--}900\text{ nm}$ での吸光度の増大によって凝集が確認され、凝集速度や構造は、凝集サイズ、電荷(multiply もしくは singly)、および濃度に依存することがわかった。

しかし、これらの研究の多くは、定常状態で行われている。一方、少数の論文が、スペクトル変化の時間経過を扱っている。例えば、Chapman と Mulvaney は、水溶液中での ITO 電極上ポリマーフィルム内に埋め込まれたポリマー保護した 10 nm の銀ナノ粒子の研究において、電極電位にカソード電位を印加すると、表面プラズモン吸収帯位置がブルーシフトすることを示した。このときのスペクトル変化の時間スケールが、数秒から数分オーダーであることを見出した[10]。この遅い応答は、粒子を固定化するのに用いているフィルム内での遅いイオン拡散過程により律速されると解釈された。Nath と Chilkoti は、ビオチン機能化した 13.4 nm の金ナノ粒子(Au-biotin)をシロキサン単分子膜修飾ガラス基板上に固定化し、Au-biotin とステプトアビジンとの間の結合による局所屈折率の変化に由来する、550 nm での吸光変化をモニターした[27]。このとき、全吸光度変化には大体 30 分以上を要した。

また、多結晶金電極表面上のアミノアルカンチオール単分子層の上に固定化した金ナノ粒子の電位変調紫外・可視反射分光(ER)スペクトルを Fig. 1-4 に示す。スペクトル波形は、電位をネガティブにすると電極から粒子に電子が注入され、プラズモン吸

収帯が先鋭化してブルーシフトすることを示している。すなわち、動的な充放電が捉えられた[11,40]。このことは、電極表面とナノ粒子層の間に特徴的な反応場が生じることを予感させる。しかし、電極表面上でまさに機能した状態での導体性クラスター(金ナノ粒子など)の存在状態や周囲のマイクロ環境に関して、定量的に *in situ* 分光電気化学的評価した研究は、ER 法を用いた研究以外にはごく少なかった。さらに興味深いことに、アミノアルカンチオール分子の鎖長が長いほど ER 応答強度が増大する傾向(Fig. 1-4, a から d)が見出された[40]。

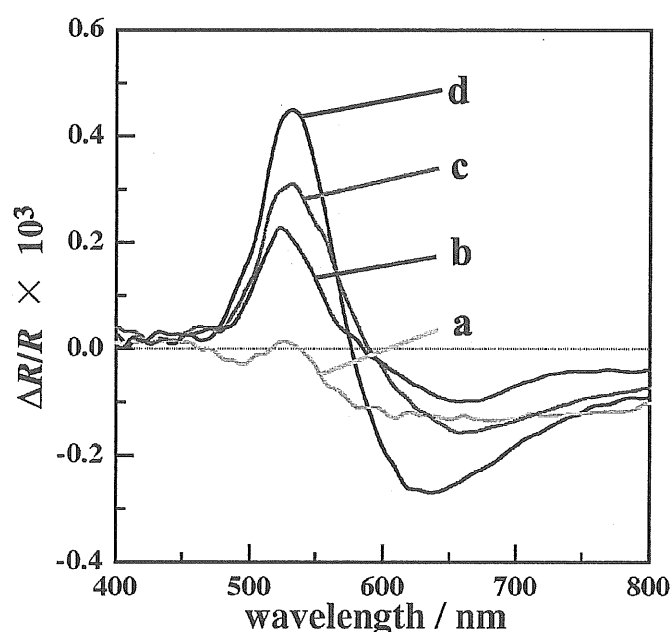


Fig. 1-4. Electroreflectance spectra of aminoalkanethiol monolayer-modified Au electrode with immobilized Au nanoparticle measured at $E_{dc} = 0.100$ V, $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}, and $f = 14$ Hz with non-polarized incident light at an incident angle of 45° in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0). Because the imaginary part always showed a factored mirror image of the real part with respect to the zero line, only the real part are shown herein. Alkyl chain length: a, C₂; b, C₆; c, C₈; d, C₁₁. Reprinted from ref. [40].

しかし、反射法では差吸収スペクトルに相当する波形のみが得られ、さらなるスペクトル解釈には至らなかった。そこで、紫外・可視域のスペクトルを直接得るために、本研究では、透明電極表面への金ナノ粒子固定化とその評価に取り組んだ。金ナノ粒

子をITO透明電極上の有機単分子膜に固定化し、電極表面上の金ナノ粒子の凝集状態、電荷状態、粒子の動的挙動やマイクロ化学環境などを反映するプラズモン吸収を直接 *in situ* 透過吸収スペクトル測定によって追跡し、電位の関数としての応答について検討した。

本研究の目的は、電極機能を支配する動的マイクロ化学環境を把握し、それに基づいてマクロの応答を記述することであり、電極界面における金ナノ粒子の特性と挙動について、分光電気化学測定を用いることによって動的な視点からアプローチすることを目指した(Fig. 1-5)。そのため、金ナノ粒子を有機単分子膜上に固定化した系を基本系として取り上げて、その分光電気化学応答を、様々な時間スケールおよび周波数領域において動的に測定した。まず、(1)反射応答との対応の確認、(2)定電位応答と電位変調下での応答との比較、(3)充放電電荷量の見積もり、(4)プラズモン吸収の電位依存性の原因を明瞭化することなどを本研究の狙いとした。このとき、見積もった充放電電荷量は、プラズモン吸収帯シフトと充電量との定量的な関係式に基づいた Mie-Drude モデルとの比較・検討も行った。また、(5)電位ステップ応答としての時間依存スペクトル変化の確認、(6)様々な条件下での電位ステップ吸光度過渡応答の検討も行った。これは、スペクトル変化の見かけの終点もしくは平衡点の正確な把握は、センシングビジネスにおいて非常に重要であり、見かけの遅い応答は、界面電子移動、化学過程、物質移動、もしくは他の過程に由来すると予想される。

一方、プラズモン光励起下で粒子が示す電磁的效果は、粒子近傍の色素の光化学的性質を大きく左右する可能性が示唆されている[59,67-69]。しかし、光照射下での電子的相互作用が常温で直接検討された例はない。そのため、透明電極上に固定化した金ナノ粒子の近傍にビオロゲンチオールをはじめとする種々の吸収帯を有する酸化還元発色団を修飾した系に着目し、電位の関数として *in situ* 透過吸収スペクトル測定を行った。このとき、電極修飾構造(電極・粒子・色素の配置や結合・固定化法)、粒子の相対存在比などのスペクトルに対する影響を検討した。

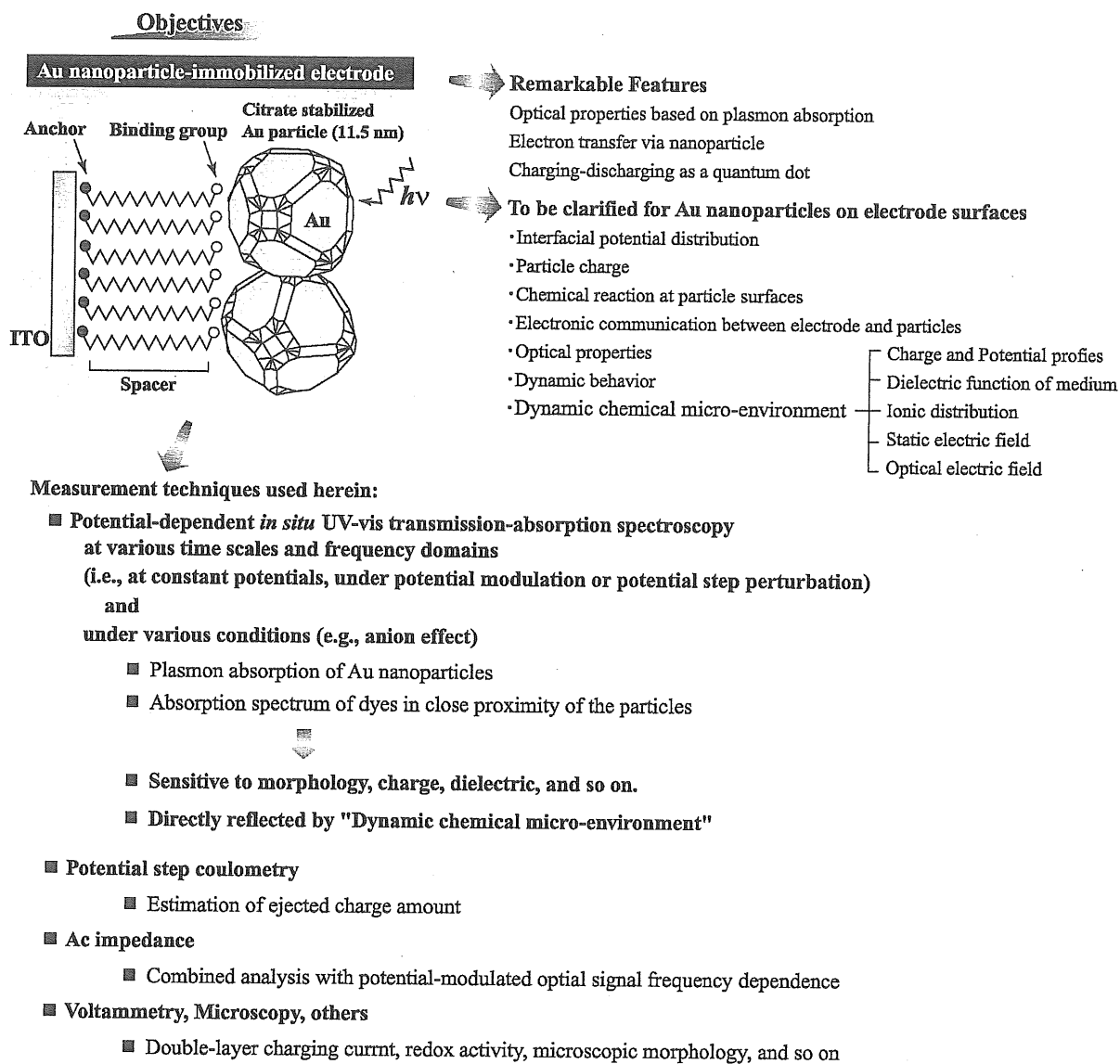


Fig. 1-5. Schematic representation related to objectives of this study.

1.2 本研究の概要

本論文は全7章から構成され、次章以下の概略は次のとおりである。

第2章において、本研究において主となる測定法(PMTA 分光法)の原理を述べる。

第3章において、「ITO 電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトル」について述べる。ここでは、pH 7.0 の水溶液中において、4-アミノブチルシロキサン修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子(直径 11.5 nm)を用い、静的だけでなく動的観点から、金粒子の電位に依存した UV-Vis 光透過吸収を観測することを目的とする。最初に、以前の研究よりもさらに詳しく定電極電位でのプラズモン吸収スペクトルを記述し、一連の電位ステップクロメトリー測定によって得られた粒子へ移動する電荷とスペクトル変化を関連付ける。それから、動的分光電気化学情報を得るために用いた、電位変調 UV-Vis 透過吸収(PMTA)スペクトル測定を示す。最後に、スペクトル変化の主たる原因(由来)を識別するために、PMTA シグナルの周波数依存性を、交流インピーダンスデータを併せ用いて議論する。

第4章において、「シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の電位ステップに応答したスペクトル変化の時間依存性」について述べる。ここでは、電位制御下での金ナノ粒子のプラズモンスペクトル変化の応答時間を重点的に取り扱う。最初に、ITO 電極上の金ナノ粒子における電位ステップ応答としての時間依存スペクトル変化を確認する。ある条件下で確認された 400 s 以上を要する非常に遅い緩和について、様々な条件下での吸光度過渡応答の電位ステップ測定結果を用いて、詳細に述べる。最後に、遅い応答の原因となりうる可能性因子を、若干の推測に基づいて議論する。

第5章において、「電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチオンを配置した特異的な ER および吸収スペクトル」について述べる。ここでは、

電位 E の関数として、電極界面における金ナノ粒子のごく近傍に配置した発色団の光吸収特性を測定することを目的とする。酸化還元活性発色団としてビオロゲンを用いる。スペクトル特性を示すために、二つの異なる *in situ* UV-Vis 分光電気化学測定法、すなわち ER および透過吸収分光法を、多結晶金ディスク電極および透明 ITO 電極の各々において用いる。

第6章において、「金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化した ITO 電極の透過分光測定および成長溶液を用いた粒子成長」について述べる。ここでは、有機単分子膜および色素分子を介して金ナノ粒子と色素分子を共固定化した ITO 電極表面のスペクトル特性を明らかにすること、および、金ナノ粒子層と電極間にはさまれているビオロゲン応答に対する金ナノ粒子固定化量と粒子の成長の影響を明らかにすることを目的とする。ITO 電極表面にアミド結合を介して導入したビオロゲン膜上へ金ナノ粒子を固定化し、*in situ* での紫外・可視透過分光測定を定電位および、交流電位変調下で行う。

第7章において、本研究を総括し、本研究全般について考察するとともに、金属ナノ粒子を用いた機能性電極に関する今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 788, (1996).
- [2] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3706 (1997).
- [3] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, M. Gartz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **175**, 351 (1999).
- [4] K. R. Brown, M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
- [5] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4212 (1999).
- [6] N. R. Jane, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **13**, 1389 (2001).
- [7] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8648 (2004).
- [8] T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, P. Mulvaney, *Langmuir*, **13**, 1773 (1997).
- [9] T. Baum, D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, *Langmuir*, **15**, 866 (1999).
- [10] R. Chapman, P. Mulvaney, *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 358 (2001).
- [11] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).
- [12] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Mohwald, C. A. Helm, *Langmuir*, **15**, 3256 (1999).
- [13] A. N. Shipway, M. Lahav, R. Gabai, I. Willner, *Langmuir*, **16**, 8789 (2000).
- [14] H. Hövel, S. Fritz, U. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B*, **48**, 18178 (1993).
- [15] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 564 (2000).
- [16] D. Eck, C. A. Helm, N. J. Wagner, K. A. Vaynberg, *Langmuir*, **17**, 957 (2001).
- [17] N. G. Khlebtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman, A. G. Melnikov, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 436 (1996).
- [18] S. Chen, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, M. M. Alvarez, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *Science*, **280**, 2098 (1998).

- [19] S. Chen, R. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10607 (2001).
- [20] D. T. Miles, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **75**, 1251 (2003).
- [21] B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, K. Komtturi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6644 (2003).
- [22] L. A. Lyon, M. D. Musick, M. J. Natan, *Anal. Chem.*, **70**, 5177 (1998).
- [23] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, C. D. Keating, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9071 (2000).
- [24] C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.*, **39**, 2258 (2000).
- [25] J. Wang, R. Polsky, D. Xu, *Langmuir*, **17**, 5739 (2001).
- [26] H. Otsuka, Y. Akiyama, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8226 (2001).
- [27] N. Nath, A. Chilkoti, *Anal. Chem.*, **74**, 504 (2002).
- [28] N. Nath, A. Chilkoti, *Adv. Mater.*, **14**, 1243 (2002).
- [29] S.-J. Park, T. A. Tatton, C. A. Mirkin, *Science*, **295**, 1503 (2002).
- [30] S.-F. Cheng, L.-K. Chau, *Anal. Chem.*, **75**, 16 (2003).
- [31] D. C. Hone, A. H. Haines, D. A. Russell, *Langmuir*, **19**, 7141 (2003).
- [32] J. Liu, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12298 (2004).
- [33] C.-S. Tsai, T.-B. Yu, C.-T. Chen, *Chem. Commun.*, **2005**, 4273.
- [34] Y. Sato, H. Itoigawa, K. Uosaki, *Bull. Chem. Int. Jpn.*, **66**, 1032 (1993).
- [35] F. P. Zamborini, J. F. Hicks, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4514 (2000).
- [36] A. C. Templeton, F. P. Zamborini, W. P. Euelfing, R. W. Murray, *Langmuir*, **16**, 6682 (2000).
- [37] T. Liebermann, W. Knoll, P. Sluka, R. Herrmann, *Colloid Surf., A*, **169**, 337 (2000).
- [38] T. Liebermann, W. Knoll, *Colloid Surf., A*, **171**, 115 (2000).
- [39] S. Ekgasit, F. Yu, W. Knoll, *Langmuir*, **21**, 4077 (2005).
- [40] 加藤奈緒之, 相樂隆正, 中嶋直敏, *Rev. Polarogr.*, **46**, 195 (2000).

- [41] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
- [42] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
- [43] T. Yonezawa, S. Onoue, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, **13**, 140 (2001).
- [44] A. H. Ali, C. A. Foss, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 628 (1999).
- [45] S. Peschel, G. Schmid, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1442 (1995).
- [46] T. Yonezawa, S. Onoue, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, **10**, 414 (1998).
- [47] S. Nie, S. R. Emory, *Science*, **275**, 1102 (1997).
- [48] S. Ravaine, G. E. Fanucci, C. T. Seip, J. H. Adair, D. R. Talham, *Langmuir*, **14**, 708 (1998).
- [49] J.-P. Bourgoïn, C. Kergueris, E. Lefèvre, S. Palacin, *Thin Solid Films*, **327-329**, 515 (1998).
- [50] M. Brust, N. S.-Hansen, K. Nørgaard, J. B. Christensen, L. K. Nielsen, T. Bjørnholm, *Nano Lett.*, **1**, 189 (2001).
- [51] M. A. Kalinina, V. V. Arslanov, L. A. Tsar'kova, V. D. Dolzhikova, A. A. Rakhnyanskaya, *Colloid J.*, **63**, 312 (2001).
- [52] F. Sbrana, M. T. Parodi, D. Ricci, E. D. Zitti, *Mater. Sci. Eng. C*, **22**, 187 (2002).
- [53] F. Sbrana, M. T. Parodi, D. Ricci, E. D. Zitti, C. Natale, S. Thes, *Mater. Sci. Eng. B*, **96**, 193 (2002).
- [54] G. B. Khomutov, V. V. Kislov, R. V. Gainutdinov, S. P. Gubin, A. Yu. Obydenov, S. A. Pavlov, A. N. Sergeev-Cherenkov, E. S. Soldatov, A. L. Tostikhina, A. S. Trifonov, *Surf. Sci.*, **532-535**, 287 (2003).
- [55] K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Nakato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4572 (2001).
- [56] S. A. Levi, A. Mourran, J. P. Spatz, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3808 (2002).
- [57] Y. Jin, S. Dong, *Chem. Commun.*, **2002**, 1780.

- [58] S. Benrezzak, P. M. Adam, J. L. Bijeon, P. Royer, *Surf. Sci.*, **491**, 195 (2001).
- [59] D. I. Gittins, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. J. Nichols., *Nature*, **408**, 67 (2000).
- [60] M. Yamada, T. Tadera, K. Kubo, H. Nishihara, *Langmuir*, **17**, 2363 (2001).
- [61] A. C. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem*, **1**, 18 (2000).
- [62] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Electrochemistry (Tokyo)*, **68**, 942 (2000).
- [63] R. M. Stockle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 131 (2000).
- [64] M. S. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3139 (2000).
- [65] B. Dragnea, J. M. Szarko, S. Kwatrik, T. Weimann, J. Feldmann, S. R. Leone, *Nano Lett.*, **3**, 3 (2003).
- [66] T. Linnert, P. Mulvany, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97**, 679, (1993).
- [67] T. Wang. D. Zhang, W. Xu, J. Yang, R. Hun, D. Zhu, *Langmuir*, **18**, 1840 (2002).
- [68] K. G. Thomas, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2655 (2000).
- [69] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7729 (2002).

第2章 電位変調分光電気化学手法の理論

2.1 電位変調紫外・可視反射(Electroreflectance: ER)分光法

2.1.1 ER 法の原理

電極電位 E を交流変調した電極表面に光を入射し、反射光強度の交流成分を測定する方法を電位変調反射分光法と呼ぶ[1]。電位変調紫外・可視反射分光法(Potential-modulated UV-Vis reflectance spectroscopy)は Electroreflectance Spectroscopy と呼び、以下 ER 法と略記する。また、この ER 法のテクニックを透過測定に拡張したものが電位変調紫外・可視透過吸収分光法であり、この論文中でこの測定テクニックを PMTA 法と略記する。

電位制御下での電極表面現象を、分光シグナルを用いてその場(*in situ*)測定する分光電気化学測定法のうち、ER 法はエリプソメトリーと並んで最も古くから適用されてきた。1990 年以前は、主に、金属や半導体表面の電子状態の測定、電極上の無機・有機薄膜の分析、表面電場変化に基づく吸着分子状態の変化の追跡などに広く用いられた。それまでに、速度論的測定への ER 法の適用の可能性が言われ始めていたが、深く追求されてはいなかった。1990 年代に入って、単分子層の酸化還元挙動などを動的に追跡する手法へと拡張され、新たな適用の拡がりを見せている。

ER 法の最大の特徴は、簡便な光学系で、電極表面の動的現象を高感度かつ短時間で測定できることであり、電極表面現象のダイナミクスを追跡する目的に適している。モル吸光係数 $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の分子が、反射率が高い電極表面上で 0.01 ML (ML = 単分子層相当吸着量を示す)程度の量の吸脱着挙動を起こすことに由来するシグナルを、一波長なら 10 s 以内で捕らえることが可能である。一方、電位変調を用いる限りは、化学的に不可逆な過程を対象にはできない。さらに、振動分光法に比べると、分子構造に関して得られる情報は少なく、また、電位により紫外・可視域の光吸収が変

化しない分子には適用できない。一般には、ER 法では表面とバルクとの現象の区別が難しいと思われがちであるが、測定手法・解析方法の工夫次第で分離することは可能であり、応用範囲も広い。

ER 法では、反射スペクトルそのものを精確に測定することはしない代わりに、一光路系を用いて電位変化によるスペクトルの変化分を測定する。変調法(AC 法)を用いることにより、大幅な感度の向上を図ることができ、また、動的挙動を追跡することができる。交流電位変調下において、AC インピーダンス法では交流電流を測定するのに対し、ER 法では交流反射光強度を測定する。

2.1.2 測定法の概要

波長 λ の定常単色光を入射した電極の電位を交流変調する。一般に用いる変調波形は、次式(1)のように表される。

$$E = E_{dc} + E_{ac} = E_{dc} + \Delta E_{ac} \cos(2\pi ft) = E_{dc} + \Delta E_{ac} \operatorname{Re}[\exp(j\omega t)] \quad (1)$$

ここで、 E_{dc} は変調の中心電位、 ΔE_{ac} は振幅、 f は周波数、 t は時間である。反射率が電位変調 E_{dc} により変化するとき、反射光強度は直流成分 I_{dc} と変調に応答した周波数の交流成分 I_{ac} との和になる。(ただし、応答が非線形の場合は高周波数成分も出現する。) I_{dc} と I_{ac} とを同時測定して得た I_{ac}/I_{dc} は、 E_{ac} に応答した交流反射率 R_{ac} を直流反射率 R_{dc} で規格化した値に等しい。複素表示した I_{ac}/I_{dc} を、複素表示した E_{ac} の時間依存項で割った量を $\Delta R/R$ と書き、ER シグナルと呼ぶ。ファラデー過程か非ファラデー過程かを問わず、電極界面での光学定数の変化が R_{ac} を与える。これらの過程の速度が無限大とは限らない上、セルが時定数を持つために、 I_{ac} の位相は E_{ac} の位相からずれる。従って、 $\Delta R/R$ は、位相に遅れがない実数成分と位相が 90° 遅れた虚数成分とを持つ。すなわち、 I_{ac} の振幅を ΔI_{ac} 、位相のずれを ϕ とすると、両成分はそれぞれ式(2)、(3)で

与えられる。

$$(\Delta R/R)_{\text{real}} = \Delta I_{\text{ac}} \cos \phi / I_{\text{dc}} \quad (2)$$

$$(\Delta R/R)_{\text{imag}} = -\Delta I_{\text{ac}} \sin \phi / I_{\text{dc}} \quad (3)$$

R_{ac} を位相弁別して両成分を同時測定することにより、化学的に可逆的な過程の速度論的情報が得られる。測定パラメータとしては、 λ 、入射角、偏光状態や E_{dc} 、 ΔE_{ac} 、 f を選ぶことができ、ER スペクトル(ERS: $\Delta R/R$ - λ プロット)、ER ボルタモグラム(ERV: $\Delta R/R$ を縦軸としたボルタモグラム)、 $\Delta R/R$ - f プロット、 $\Delta R/R$ の複素平面プロットなどを得ることが可能である。

2.1.3 測定装置

装置のダイアグラムを Fig. 2-1 に示す。Fig. 2-1 は、PMTA 装置であるが、基本構成はセルや入射角度を除けば ER 装置と大きくはかわらない。約 300 W のハロゲンランプ(W-Xe ランプ)光を回折格子分光器(リツー応用化学 MC-20L)で単色光とし、電極表面に集光する。入射角の広がりとは 2° 以内、表面上照射面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 程度である。偏光子を用いて偏光入射することもできる。反射光は、光電子倍增管(PM: 浜松ホトニクス R928)に集光して検出し、増幅して電圧信号に変換後、分岐してロックイン増幅(LIA: EG&G model 5210、 I_{ac} を位相弁別して検出)とパソコン(PC)の A/D 変換器(時間平均して I_{dc} を記録)とに送る。光路は、緑色光を用いて目視でも確認する。ダイナミックレンジを確保するため、直流信号(I_{dc})の値が一定になるように、PC を用いて PM に印加する高電圧(HV)を負帰還的に制御する。この際、測定波長領域内での HV 値の変化が大きい場合には、その範囲で PM 出力の光強度に対する線形性を確認しておく必要がある。明るい光学系を用いて HV 値を低く押さえると、S/N 比を向上できる。

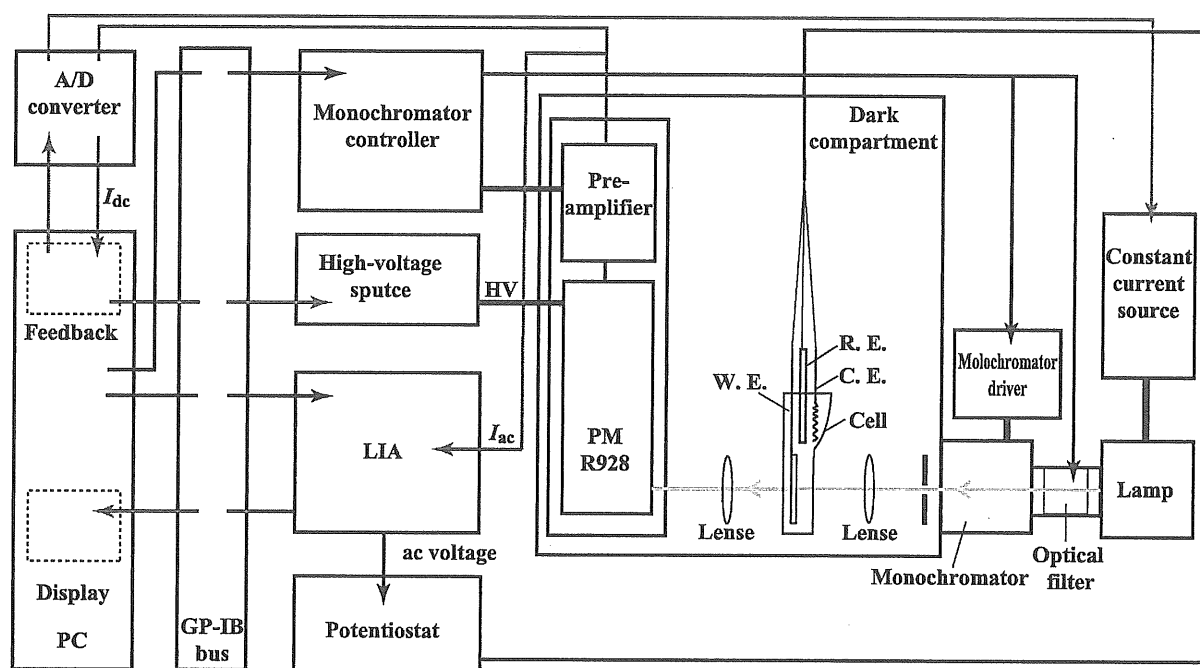


Fig. 2-1. Block diagram of PMTA instrumentation.

なお、動的な測定を精確に行うためにも、周波数ごと、ポテンシオスタットのレンジごと、LIA のフィルター設定ごとに正確な位相合わせをするとともに、真の応答振幅と実測振幅との比を把握しておくことが不可欠である。

2.1.4 ER シグナルの意味

ER シグナルを与える電極表面過程には、酸化還元過程のほか、非ファラデー過程である吸脱着、分子配向変化、表面電場の変化による吸収スペクトルの変化(Stark 効果)、電極表面電子密度の変化などがある。電流応答としてサイレントな非ファラデー過程でも検出できる場合がある。

電位によって総吸着量 Γ が変化しない酸化還元活性単分子膜の電気化学的に可逆な反応過程による ER シグナルを考える。ネルンスト応答であって、かつ、反射率変化が酸化体-還元体間の相互変換量に直接比例する(仮定 I)場合には、電位 E での反射率 $R(E)$ は、次式(4)で与えられる。

$$R(E) = R_{\text{ox}} + \frac{R_{\text{red}} - R_{\text{ox}}}{1 + \exp[nF(E - E^{0'})/RT]} \quad (4)$$

ここで、 R_{ox} および R_{red} は、それぞれ吸着種全てが酸化体および還元体のときの反射率、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 $E^{0'}$ は式量電位、 R は気体定数、 T は温度である。 R_{ac} は、 ΔE_{ac} が十分に小さく線形応答を与える(仮定 II)場合には、式(4)を線形近似して交流成分を取り出した量に ER シグナルが比例する(ただし、 $R_{\text{red}} - R_{\text{ox}}$ は R_{dc} に比べて十分に小さいものとする)。

上記の仮定 I は、反射率が確実に $1 - A$ (A は光が単分子層で吸収される率を示し、分子の量に比例)に比例する系では成り立つ。しかし、一般に厳密には成り立たず、ER シグナルは反射率差 $R_{\text{ox}} - R_{\text{red}}$ には比例するが、それが直接 $A_{\text{red}} - A_{\text{ox}}$ に対応しない。

そのため、仮定 I において十分高い近似が成り立つか否か(すなわち式(4)が成り立っているか)を実験的に確認する必要がある。実際には、ERS が差吸収スペクトル形にならない場合でも、仮定 I は高い近似で成り立つと認めてよいことが確かめられている。このことは、次式(5)の関係が満たされ、ER シグナルを直接用いて速度論的な解析ができることを保証するものである。

$$R_{ac} = jKi_{ac} / 2\pi f \quad (5)$$

ここで、 j は虚数単位、 K は $R_{ox} - R_{red}$ に比例する定数、 i_{ac} はファラデー等価回路ユニットを流れる AC ファラデー電流である。この式は、 R_{ac} が i_{ac} の周波数ドメインでの積分に対応することを表している。

仮定 II が成り立っていれば、AC インピーダンスデータの解析と同様、線形応答近似のもとで等価回路を用いて ER シグナルを解析的に表式できる。しかし、現実には感度を犠牲にしてまで ΔE_{ac} を小さくすることが困難なことがある。

2.1.5 測定手法と測定例

ER スペクトル測定では、 E_{dc} と f を一定にして、 λ を掃引する。このとき、測定される ER スペクトルは、 E_{dc} の両側の電位における、電極界面の反射スペクトルの差スペクトルに相当する。紫外・可視領域に吸収バンドを有する単分子層程度の吸着分子などの超薄膜が存在する電極/超薄膜/溶液界面では、ER 応答は、電極表面上の超薄膜の見かけの吸光度の電位による変化を主に反映する。例えば、電気化学的に活性な酸化還元種の場合、その酸化還元電位近傍で振幅の大きな電位変調をかけると、その酸化還元種の状態の酸化体-還元体間の相互変換が繰り返し起こる。このとき、 ΔR が吸光度変化に支配されて起こるならば、得られる ER スペクトルは、還元体の吸収スペクトルから酸化体のスペクトルを差し引いた差スペクトルになる。また、例えば、

電位変調によって吸着種の吸脱着が起こる場合には、二重層電位領域での測定において、分子の吸着種、溶液種が与える反射スペクトルの差スペクトルとなって ER 応答スペクトルが観測される。

ER ボルタモグラム測定では、 λ を一定にして E_{dc} を掃引する。この測定によって、ある波長で得られている応答の中心電位依存性が得られる。例えば、電極で反応しているある酸化還元種のファラデー過程を測定する場合、 λ をある波長に固定し電位を掃引する。そして得られた ER ボルタモグラムのピーク電位が、サイクリックボルタモグラム(CV)で得られた式量電位(E^0)と一致すれば、その波長における応答が、その酸化還元種のファラデー過程によるものであると特定することができる。

ER 応答の周波数依存性測定では、 E_{dc} と λ を一定にして、 f を変化させる。ER 応答の周波数依存性を測定して得た、ER 応答の複素平面プロットを最適化計算することで、反応速度定数 k_0 を求めることができる。ここで求めることができる k_0 の上限値はインピーダンス法で求める上限値よりも大きい。 k_0 が無限大ではないために反応が電位変調に完全に追従できないことになる。したがって、ER 応答の実数成分と虚数成分とを同時に測定すれば、ER 応答の与える過程の速度論的な情報が得られる。すなわち、ER 応答の複素平面プロットは、電極表面過程ダイナミクスに関して豊富な情報を与える。

ERS の実例をひとつ Fig. 2-2 に示す[2]。金多結晶電極上の $C_5V^{2+}C_{11}SH$ ビオロゲンチオール単分子層中における $V^{2+}/V^{•+}$ 対(V はビオロゲンを表す)の反応を捕らえている。 V が電極表面に直接接触していないこの系では、ERS 波形はほぼ差吸収型であり、 V^{2+} が可視域で無色のため、波形は $V^{•+}$ の吸収スペクトルに対応している。この ERS から、 $V^{•+}$ がダイマーとして存在している割合などを求めることができる[3]。また、チオール分子を吸着させた金電極表面では、金表面自由電子密度の電位変化に伴って出現する ER シグナルは消えている。

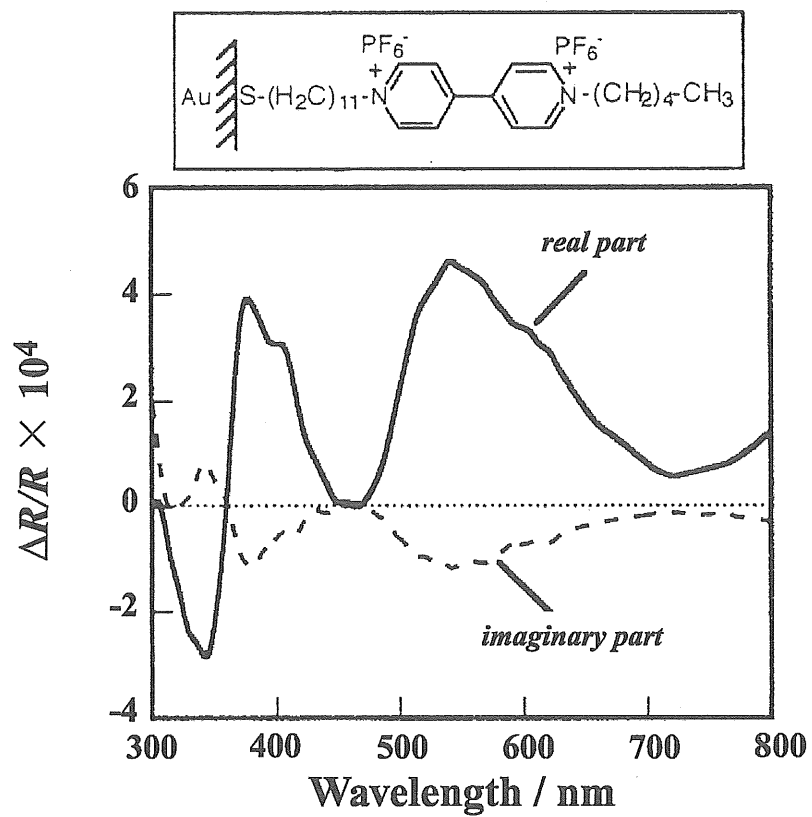


Fig. 2-2 Electroreflectance spectra of a $C_5V^{2+}C_{11}SH$ monolayer-modified Au electrode in 0.1 M KPF_6 solution measured at $E_{dc} = -0.501$ V ($= E^0$), $\Delta E_{ac} = 20$ mV_{rms}, $f = 14$ Hz with non-polarized incident light at an incident angle of 45° . Reprinted from ref. [2].

この例のように、ERS が差吸収スペクトル型となる場合には、反応種や反応中間体の同定や検出、錯体の配位構造の推定などが直接可能である。差吸収スペクトル型とならない場合には、スペクトルシミュレーションに基づいた解析等が必要となる。これまでの様々な系の測定結果から、光吸収部位(発色団)が直接に電極表面に接触した場合には差吸収スペクトル型とならない。また、サイクリックボルタモグラム(CV)では二重層充電電流に埋もれてしまって明確に検出できない酸化還元応答でも、ER シグナルとして明瞭に観測できることがある。

2.2 電位変調紫外・可視透過吸収(Potential-Modulated UV-Vis Transmission-Absorption: PMTA)分光法

Fig. 2-1 の装置に、単色光が ITO 電極に垂直に入射されるように石英セルをセットする(Fig. 2-3)。透過光は PM へ集光され、式(1)で表される電位変調下、透過光強度に相当する PM からの交流透過シグナルが、ロックイン増幅によって位相に感度良く検出される[4]。PM からの交流透過シグナルは、同時に A/D 変換器によってモニターされ、直流透過シグナルを得るために時間平均される。PMTA シグナルは $\Delta I/I$ と表され、実数成分(E_{ac} に対して同位相の成分)と虚数成分(90° 位相のずれた成分)の双方において、交流透過シグナルを直流透過シグナルによって規格化したものである。もし透過率変化が E_{ac} に遅れなく追従しているならば、 $\Delta I/I$ の虚数成分はゼロになる。ゼロでない二重層充電によるセル時定数および反応が遅い電子移動過程のによる遅れが、虚数成分を引き起こす。

ここで、定電位差吸収スペクトルと PMTA スペクトル間の関係に注目する。電位 E での透過光強度 $I(E)$ は、次式(6)のように表される。

$$I(E) = I_0 \exp[-2.303A(E)] \quad (6)$$

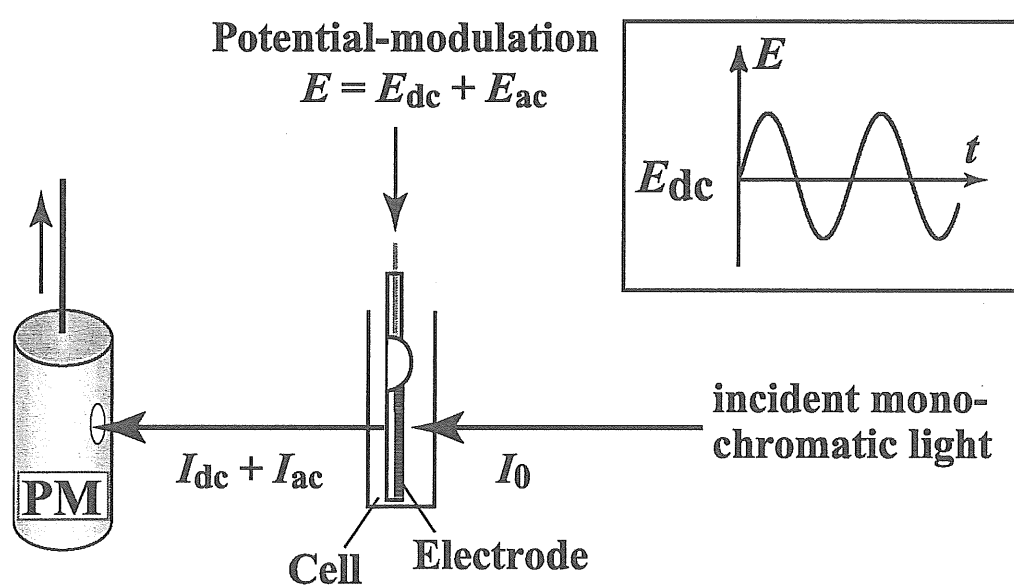


Fig. 2-3 Schematic representation of PMTA method.

ここで、 I_0 は入射光強度、 $A(E)$ は電位 E でのセルの見かけのセル吸光度である。もし、 $A(E)$ が1よりも非常に小さければ、近似的に $I(E) = I_0 [1 - 2.303A(E)]$ 記述できる。すなわち、次式(7)のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta I / I(\text{realpart}) &\approx 2.303 I_0 [A(E_{\text{neg}}) - A(E_{\text{pos}})] / I_0 \\ &= 2.303 [A(E_{\text{neg}}) - A(E_{\text{pos}})]\end{aligned}\quad (7)$$

ここで、電位変調の範囲内で $E_{\text{neg}} < E_{\text{dc}}$ 、 $E_{\text{pos}} > E_{\text{dc}}$ である。すなわち PMTA スペクトルは、電位変調範囲内でのよりネガティブな電位における吸光度からよりポジティブな電位における吸光度からを差し引いた差吸収スペクトルを表すのである。式(7)は、 $A(E)$ の変化に付随して起こる過程が、完全に電位変調に遅れなく追隨する場合に相当する。一方、過程の速度論に依存する1未満のファクターを、拡張させる必要がある。しかし、これは決して $\Delta I / I$ のスペクトル構造を変化させない。すなわち、PMTA スペクトルは、常に $A(E_{\text{neg}}) - A(E_{\text{pos}})$ に比例する。

参考文献

- [1] 相樂隆正, 「電位変調反射分光法」, *Electrochemistry (Tokyo)*, **69**, 289 (2001).
- [2] T. Sagara, H. Tsuruta, N. Nakashima, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 255 (2001).
- [3] T. Sagara, N. Kaba, M. Komatsu, M. Uchida, N. Nakashima, *Electrochim. Acta*, **43**, 2183 (1998).
- [4] T. Sagara, N. Kato, A. Toyota, N. Nakashima, *Langmuir*, **18**, 6995 (2002).

第3章 ITO 電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトル

3.1 緒言

電極表面上への金属ナノ粒子制御配列の固定化は、ナノ規制された電極を提供する。ナノ規制された電極は、電極界面での金属粒子のナノ特有の特徴に基づいた興味深い特性を示す。いくつかの例を述べると、一電子トンネリング[1-6]や、光学シグナル増強[7-10]、電気化学触媒活性[11-13]などが挙げられる。金属ナノ粒子固定化電極を用いることによって発現する重要な固有の機能を、完全に理解することは重要である。特に、粒子周囲の電位に依存した化学ミクロ環境の理解は、機能を発揮させるうえでの鍵の一つとなるであろう。

金や銀のような貴金属のナノ粒子の電位に依存した光学特性は、電極表面上において広範囲で検討されてきた。多くの報告は、電極表面に固定化したナノ粒子に関して、電位に依存したプラズモン吸収スペクトルバンドのシフトおよびダンピングを記述している[14-24]。数 nm よりも小さい粒子のプラズモン吸収バンドは非常に弱いため、これらの研究の多くでは 10 nm より大きい粒子を用いて行われてきた。スペクトル変化の原因(由来)は、粒子電荷の変化[14-17]、周囲媒体の誘電特性[18-20]、イオンの吸脱着[14,16,21-23]、粒子間相互作用[22]を含んでいる。Ung らは、透明電極セルを用いて水溶液中の 11 nm の銀粒子に関して、電位に依存したプラズモン吸収極大変化と粒子電荷変化を実験的に関係付けた[14]。Templeton らによって、ドデカンチオール修飾した金ナノ粒子の電位依存したプラズモン吸収が、ジクロロメタン中のバルク電気分解によって示された[18]。Ali と Foss は、SnO₂ 電極上にクエン酸保護した 9-21 nm の金粒子を物理吸着させ、プラズモン吸収バンドに対する電位およびアニオンの効果を実験した[23]。これらの研究の多くは、定常状態で行われている。一方、

少数の論文が、スペクトル変化の時間経過を扱っている。例えば、Chapman と Mulvaney は、水溶液中での ITO 電極上ポリマーフィルム内の銀粒子のスペクトル変化の時間スケールが数分オーダーであることを見出した[16]。この遅い応答は、粒子を固定化するのに用いているフィルム内での遅いイオン拡散過程により律速されると解釈された。

金属ナノ粒子／電極系の機能はしばしば動的であるので、電位変化に応答したごく近傍のマイクロ環境と同様に、粒子自身の特性変化の速度論を明らかにすることは不可欠である。ダイナミクスを直接スペクトル変化と関係付けるために、電極表面に被覆した有機薄膜上に単分子層以下の量の粒子を固定化することは、意義があるであろう。アミン末端シロキサン修飾透明電極は、基板として適しており、これまでに、アミン末端シロキサン膜上への金ナノ粒子の安定固定化法は、確立されている。

この研究の目的は、静的だけでなく動的観点から、透明電極上に固定化した金ナノ粒子の電位に依存した UV-Vis 光吸収を観測することである。ここでは、pH 7.0 の水溶液中で、4-アミノブチルシロキサン修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子(直径 11.5 nm)を用いる。まず最初に、定電極電位でのプラズモン吸収スペクトルを、既存の研究よりもさらに詳しく記述し、一連の電位ステップクロメトリー測定によって粒子へ移動する電荷を把握し、その結果とスペクトル変化を関連付ける。次に、動的分光電気化学情報を得るために用いた、電位変調 UV-Vis 透過吸収(PMTA)スペクトル測定を示す。最後に、スペクトル変化の主たる原因(由来)を識別するために、PMTA シグナルの周波数依存性を、交流インピーダンスデータを併せ用いて議論する。

相樂と加藤は、多結晶金ディスク電極表面での電位変調に応答したスペクトル変化を追跡するために、電位変調反射(ER)分光法を用いた[17]。プラズモン吸収波長付近で観測されたバイポーラな ER スペクトルは、粒子の充放電によるものであると解釈された。充電は粒子と電極との良好な電子コミュニケーションに基づいており、粒子電荷の電位依存変化を生じさせ、よりネガティブな電位においてプラズモンバンドの

短波長へのシフトに至る。この研究での透過吸収測定は、差吸収スペクトルに相当する波形が得られる反射スペクトルカーブとは異なり、注目している界面の光吸収特性において、より直接的な光を与えうる。

3.2 実験

3.2.1 化合物

塩化金酸(III)四水和物(和光)、クエン酸三ナトリウム二水和物(関東)、および 4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane (GELEST)は市販特級試薬をそのまま使用した。試薬調製用の水は、Elix-5 キットと連結した Milli-Q Plus 超純水システム(Millipore)を用いて溶液抵抗 $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上とした純水を使用した。クエン酸保護金ナノ粒子(TEM 直径, $11.5 \pm 0.9\text{ nm}$; コロイド溶液のプラズモン吸収極大, $\lambda_{\text{max}} = 520.0\text{ nm}$)は、以前の論文を参考に、クエン酸三ナトリウムによるテトラクロロ金酸イオン AuCl_4^- の水相還元によって調製した[17]。(簡単に述べると、窒素雰囲気下で還流強力攪拌下の 1.17 mM 塩化金酸(III)四水和物を含む水 100 mL に、1%のクエン酸三ナトリウム二水和物水溶液 17 mL をすばやく(5 秒以内)滴下した。ただちにワインレッド色の金コロイド溶液が得られ、そのまま還流攪拌を 1 時間続け、その後室温まで冷却した。)得られた金コロイド溶液は、 520.0 nm に吸収極大を示した(3.3.2 の Fig. 3-6-A-d 参照)。粒子の典型的な TEM 像は(Fig. 3-1)、粒子サイズの低分散を示した。直径は、TEM 像からランダムに選んだ 500 粒子を用いて統計的に計算した。全ての他の化学試薬は市販特級試薬をそのまま使用した。全ての電気化学測定で用いた支持電解質溶液は、カリウム塩から調製した 0.1 M リン酸緩衝液(pH 7.0)である。

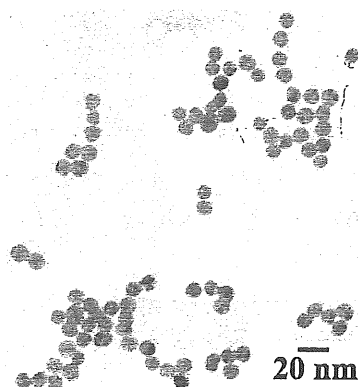


Fig. 3-1. A representative TEM image of the Au nanoparticles on a carbon supporting membrane measured by the use of TEM JEM-100S (JEOL) at an acceleration voltage of 100 kV.

3.2.2 修飾 ITO 電極の作製

表面積 $1.47\text{--}1.65\text{ cm}^2$ の ITO 電極(表面抵抗, $10\text{ }\Omega/\text{sq}$ 、Sony Co.より提供)は、濃 H_2SO_4 + 水 (v/v) 1:1 中に 30 秒間浸漬、多量の水、引き続いてエタノールでのリンスによって洗浄した。それから、 0.1 M 4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane のエタノール溶液に 10 分間浸漬し、アミン末端シロキサン(ABSiO)単分子膜修飾電極を作製した。エタノール、引き続いて水でよくリンスした後、金コロイド溶液(24 nM 金粒子ゾル)に 30–40 分間浸漬した。水でリンスした後、ガラス裏面に吸着した金ナノ粒子を完全に拭き取った。固定化粒子量は、電極表面上粒子の吸光係数がコロイド溶液と同じであるという仮定のもと、算出した。

3.2.3 電気化学測定

全ての電気化学測定は、 Ag/AgCl (飽和 KCl)参照極とコイル状金線対極を用いて、 $\text{Ar}(>99.998\%)$ 雰囲気下 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で行った。全ての電位は、この参照極の平衡電位を基準として記述する。

電極の交流インピーダンス Z_t は、ロックイン増幅を用いて 1–10 kHz の範囲で、電位変調振幅 $5 \text{ mV}_{\text{rms}}$ で測定した。電位ステップクーロメトリー測定は、Huso Electrochemical System (HUSO, HECS326-1 ヘッドボックスを装備した HECS326 Digital Universal Signal Processing Unit, 応答時間 $0.5 \mu\text{s}$) を用いて行った。初期電位 $E_i = -0.4 \text{ V}$ で平衡期間 90 s 後に、 -0.38 V から 0.60 V の範囲の最終電位 E_f へ電位をステップした。最終電位は、 20 mV おきにとった。時間窓 1 s 以内の過渡電流を時間積分し、電荷 $q(t)$ を得た。時間 t の関数としての $q(t)$ のプロットは、 $t > 800 \text{ ms}$ では直線であった。800–1000 ms 範囲で $q(t)$ の線形フィッティングの時間ゼロ線への切片 $Q(E_f)$ は、新しい平衡へ界面を充電するのに必要な電荷量に対応する。

3.2.4 定電位透過吸収スペクトル測定

修飾 ITO 電極は、光路長 10 mm の石英キューベット内に垂直に挿入した。電極表面は、入射角に対して垂直である (Fig. 3-2-a)。キューベットを支持電解質水溶液で満たし、光路を妨げないように参照極および対極を配置した。積分球 (ISN-470, JASCO) を備えた UV-Vis-NIR 分光器 (V-570, JASCO) は、定電位で、波長掃引速度 200 nm min^{-1} において、透過吸収スペクトルを測定するのに用いた。

3.2.5 電位変調透過吸収 (PMTA) スペクトル測定

PMTA スペクトル測定では、上記に記したような石英キューベットを、単色光が ITO 電極に垂直に照射されるように、自家製 ER 装置の光学部にセットした (Fig. 3-2-b)。PMTA 測定で用いた電位変調は、次のように記述される。

$$E = E_{\text{dc}} + E_{\text{ac}} = E_{\text{dc}} + \Delta E_{\text{ac}} \text{Re}[\exp(j\omega t)] \quad (1)$$

ここで、 E_{dc} および E_{ac} は、各々直流電位と交流電位であり、 ΔE_{ac} は電位変調振幅、 $j =$

$\sqrt{-1}$ 、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は変調周波数、 t は時間である。PMTA 測定で用いた機器および手順は、第2章で記述した。透過光は、光電子倍增管に集めた。 E_{ac} に応答した透過光強度に相当する光電子倍增管からのシグナルは、ロックイン増幅によって位相に感度良く検出され、交流透過光強度 ΔI の実数成分 (E_{ac} に対して同相の成分) および虚数成分 (90° 位相の遅れた成分) の両方が得られる。同時に、光電子倍增管からのシグナルは A/D 変換器によってモニターし、時間平均して透過光の直流強度 I_{dc} が得られる。 I_{dc} によって規格化された実数および虚数の両成分は、PMTA シグナルとして定義され、 $\Delta I/I$ と表される。第2章で詳しく述べたように、 $\Delta I/I$ の実数成分のスペクトルは、電位変調範囲でのよりネガティブな電位での吸収スペクトルからよりポジティブな電位でのスペクトルを引き算した差吸収スペクトルに相当する[30]。

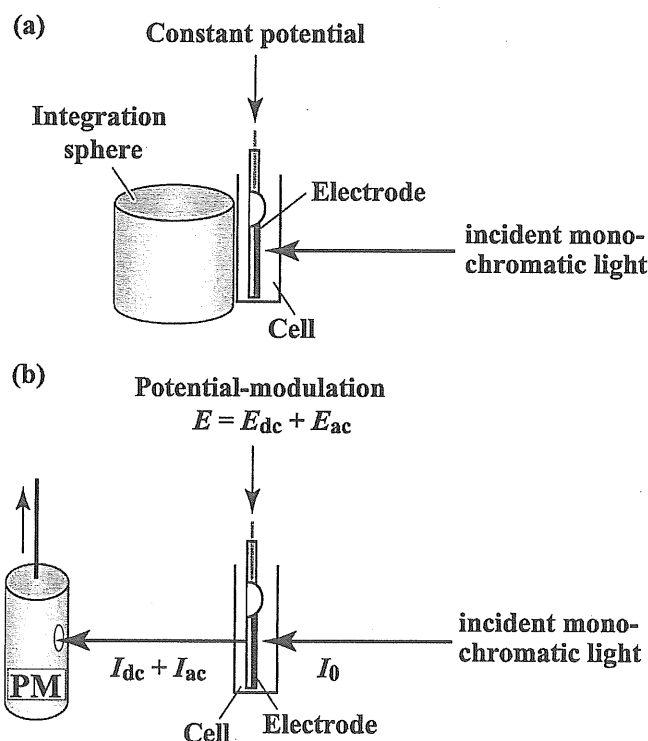


Fig. 3-2. Schematic representation of constant potential transmission-absorption spectral measurement (a) and PMTA measurement (b).

3.2.6 SEM 観察および DFM 観察

金ナノ粒子を固定化した ABSiO 膜修飾 ITO 電極表面の観察は、SEM および DFM (タッピングモード AFM)を用いて行った。おおよそ $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の ITO 片に、3.2.2 の手順と同様の操作を施し、金ナノ粒子を固定化前後の ABSiO 膜修飾 ITO 電極を作製した。FE-SEM 観察は、走査型電子顕微鏡(JSM-6400F, JEOL)を用いて加電圧 20 kV で行った。DFM 観察は、 Si_3N_4 プローブ(カンチレバー SI-DF3, Seiko Instrumental Co.)を用いて走査プローブ顕微鏡(SPI3800N, Seiko Instrumental Co.)で行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 金ナノ粒子固定化 ITO 電極の構造

修飾 ITO 電極の構造を、Fig. 3-3 に概略的に示す。FE-SEM による 20 kV での電極表面の観察(Fig. 3-4)から、粒子がほぼランダムに有機単分子膜の表面に分散していることが明らかになった。広範囲での凝集や融合した構造は見られなかった。また、DFM 観察(Fig. 3-5)からも、同様に分散した金ナノ粒子固定化状態が確認された。実験項に記述した同手順で、裸の ITO 電極上へ金ナノ粒子が直接堆積するか否かを実験した。その結果、400–900 nm の波長領域で金粒子の吸収は検出されなかった。このことは、ABSiO 膜の存在しない領域へ堆積された粒子の存在が無視できることを示している。

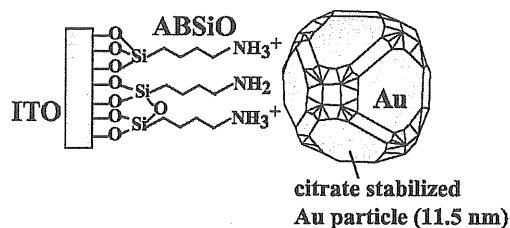


Fig. 3-3 A schematic model of the surface of the aminobutylsiloxane (ABSiO) monolayer-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (presentation not in correct scale).

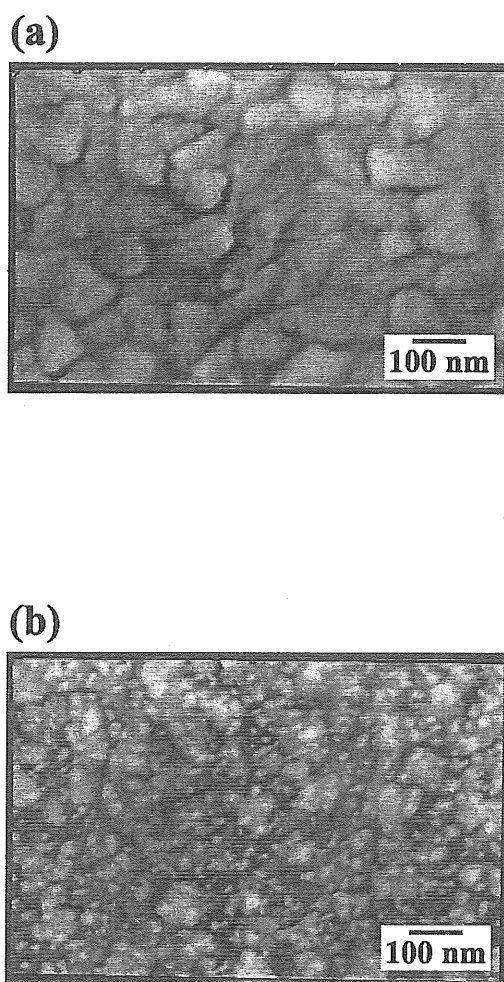


Fig. 3-4. FE-SEM images of the surface of an ABSiO-modified ITO electrode measured by the use of a JSM-6400F (JEOL) at an acceleration voltage of 20 kV. (a) before immobilization of the particles; (b) after the immobilization of Au nanoparticles.

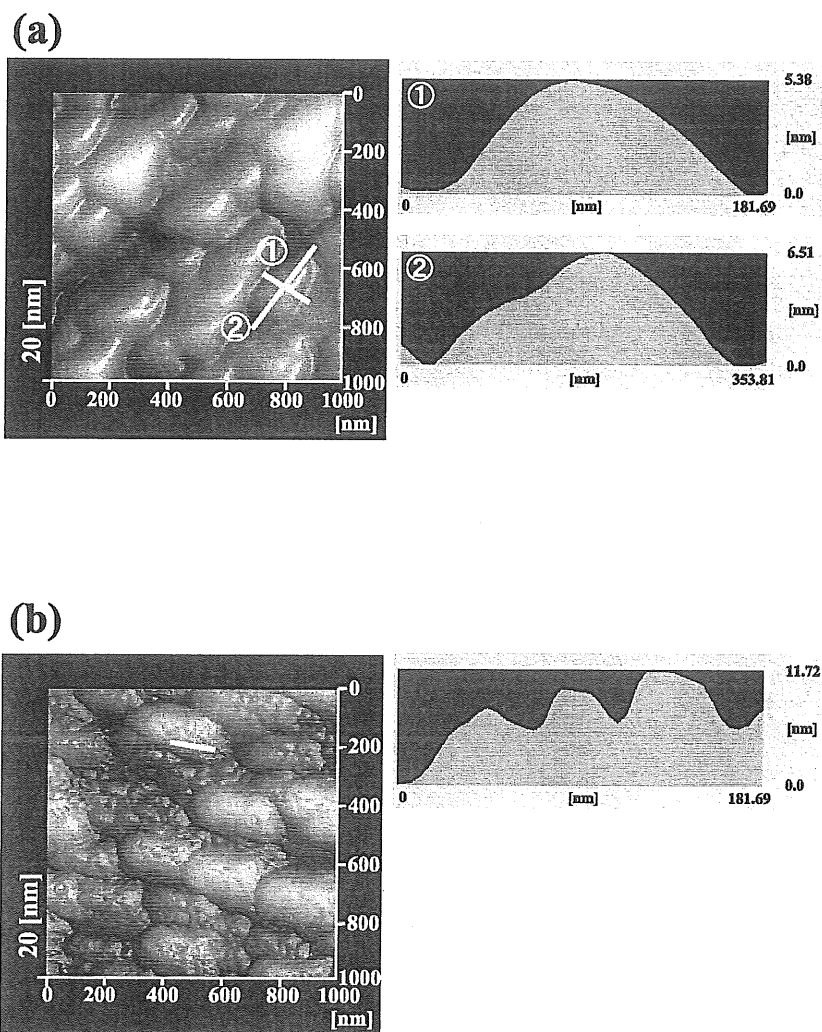


Fig. 3-5. DFM images of the surface of an ITO electrode measured by the use of a SPI3800N (Seiko Instrumental Co.) with a Si_3N_4 probe (canti lever SI-DF3, Seiko Instrumental Co.). (a) bare ITO electrode; (b) Au nanoparticles immobilized ABSiO-modified ITO electrode.

3.3.2 定電位透過吸収スペクトル測定

金ナノ粒子を固定化したABSiO修飾ITO電極の吸収スペクトルを、様々な定電位 E で測定した。典型的なスペクトルをFig. 3-6-Aに示す。プラズモン吸収バンドが、ピークとして530 nm付近に観測された。長波長域へのスペクトルの大きなテーリングがないことは、凝集もしくはシンタリングした金粒子の存在が無視できるほどであることを支持している。よりネガティブ電位では、より短波長においてシャープで強度の大きいプラズモン吸収バンドが観測された。吸収極大波長(λ_{\max})およびピーク高さ(A_{\max})の電位依存性は、Fig. 3-6-Bに示す。プラズモン吸収帯の変化は、電位変化の方向に依らず-0.9 Vから0.6 Vの間の E 変化に対して可逆的であった。

これらの吸収スペクトル変化は、予測され実験的に観測された金ナノ粒子の充放電に起因する変化に一致する[14–18]。 E の変化は粒子電荷を変化させ、粒子上の電子密度の上昇は粒子内の電子のプラズマ振動数を増大させる。その結果、プラズモン吸収は、よりネガティブ電位では増強されブルーシフトする。スペクトルシフトと充電量の定量的な比較は、後者を実験的に測定した後、セクション3.3.3で議論する。

Fig. 3-6-Aでは、410 nm付近に新たな吸収ピークが観測され、これは金粒子コロイド溶液のスペクトル(d)では見られない。興味深いことに、このピークは、よりネガティブ電位では大きくなりレッドシフトした。このピークは、アミノアルカンチオール修飾金電極では観測されなかった[17]。この吸収ピークの由来について不明である。

上記で記述したように、電位が $-0.9\text{ V} < E < 0.6\text{ V}$ の範囲内であれば、スペクトル測定のタイムスケール内では吸収スペクトルは履歴に依存しなかった。しかしながら、いったん E を0.6 Vよりポジティブにセットすると、ヒステリシスが顕著に見られた。Fig. 3-2-Bの破線は、これらの典型的な例を示した。 $E > 0.6\text{ V}$ を経験前後における0.6 Vでのスペクトルは同一ではない。0.6 Vよりもポジティブから0.6 Vへ E をステップさせると、元のスペクトルに戻るのにおよそ5分かかった。これらの結果は、プラズモン吸収バンドの変化がポジティブ電位で遅い緩和を含んでいることを示唆している。

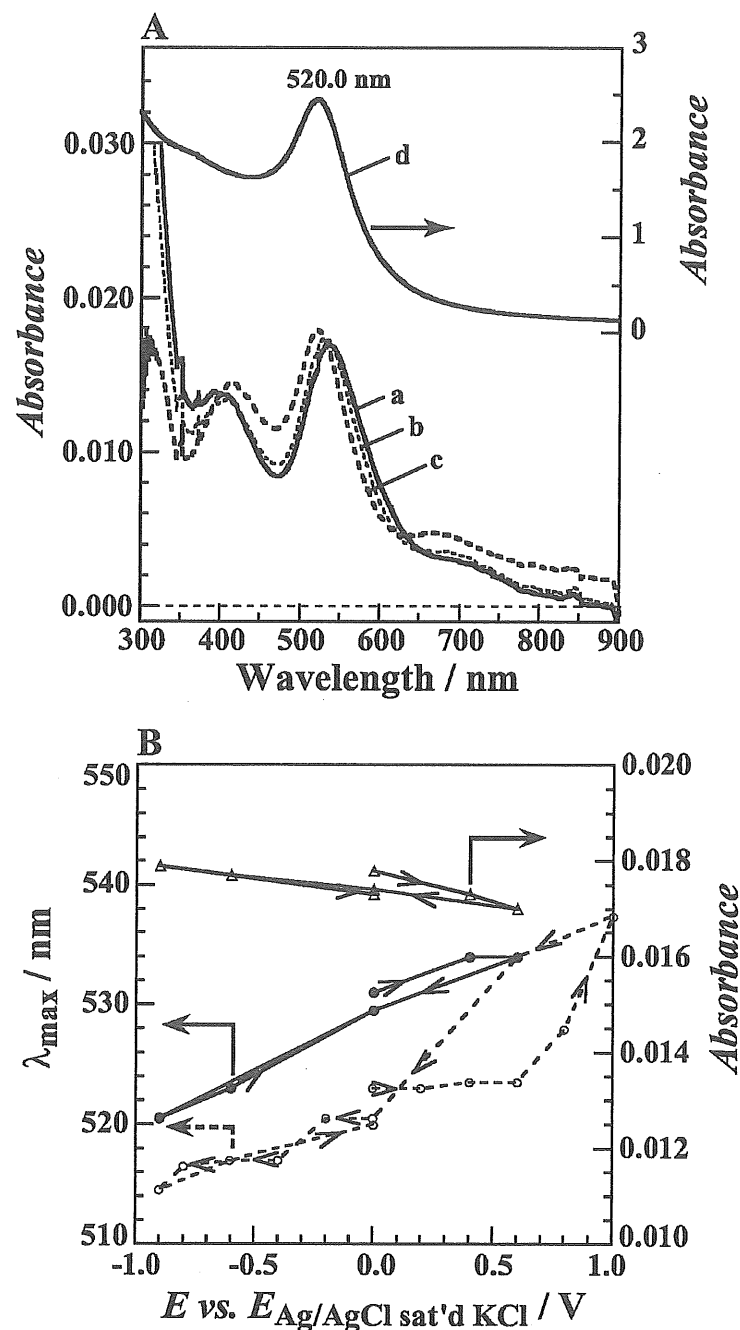


Fig. 3-6. Typical absorption spectrum of Au nanoparticles on an ABSiO-modified ITO electrode at three different potentials (part A) and the plots of plasmon absorption band maximum wavelength (λ_{\max}) and the absorption peak height (A_{\max}) against E (part B). In part A, the potentials were 0.6 V (a), 0.0 V (b), and -0.9 V (c). Line d in part A represents the absorption spectrum of the colloidal solution of Au nanoparticles. In part B, λ_{\max} and A_{\max} are plotted as solid lines for an electrode with an immobilization amount of 1.0×10^{11} particles cm^{-2} . Broken line represents λ_{\max} for an electrode with an immobilization amount of 6.8×10^{10} particles cm^{-2} .

1.0 Vでさえも、粒子の凝集もしくはシンタリングを暗示する吸収スペクトル特性が 600 nmより長波長で観測されなかったことは重要である。数分以内で $E < 0.6$ Vでのスペクトルの完全な回復を示した実験結果と合わせると、緩和は粒子のシンタリングによるものではないと判断できる。知る限りでは、いったんシンタリングした金粒子の元の粒子サイズへの再分散は報告されていない。 $0.6 \text{ V} < E < 1.0 \text{ V}$ の範囲内でのサイクリックボルタモグラムにおいて、金粒子の表面酸化／還元などに帰属できる顕著な応答は見られなかったが、さらに電位範囲をポジティブに広げると、バルク金電極の表面酸化還元応答に類似した波形が得られた。したがって、ヒステリシスの考えうる原因として、金粒子の表面酸化／還元、もしくは媒体誘電特性の変化が挙げられる。

ある電位での λ_{max} が、サンプルーサンプル間で $\pm 5 \text{ nm}$ のばらつきを示すが、一方、スペクトルカーブの全体の形はほとんど同一のままであることがわかった。これは、Fig. 3-6-Bの実線と破線との λ_{max} の値の比較によって裏付けられる。サンプルーサンプル間でのばらつきは、修飾層の構造の非再現性、もしくは粒子固定化量によるかもしれない。

3.3.3 電位ステップクーロメトリー測定

このセクションでは、電気化学的手法による充電量の評価結果について記述する。定電位での平衡電荷を得る必要があるので、ボルタンメトリーよりむしろ電位ステップクーロメトリーを用いる。ボルタンメトリーは、必ずしも平衡状態での電荷量を与えないからである。

Fig. 3-7 は、同一の ABSiO 単分子膜修飾 ITO 電極に金ナノ粒子を固定化前後での $\Delta Q(E_f)$ のプロットを示す。用いた電位範囲内では、 $t > 800 \text{ ms}$ での $q(t)$ - t カーブは E_f に関係なく直線であり、 $E_f \leq 0.6 \text{ V}$ ではステップ後の新たな平衡に達した電荷を得られたことを裏付けている。粒子存在下での -0.4 V に相対的な電荷 $\Delta Q(E_f)$ は、粒子非存在下よりも大きかった。 -0.4 V での電荷からの粒子電荷の変化は、粒子存在下と非存

在下での $\Delta Q(E_f)$ の差に等しく、粒子の固定化によって変化しない、半導体 ITO の空間電荷層を充電するのに必要な電荷を与えた。これは、Mott-Schottky プロットから得られたように、粒子の固定化前後での ITO 電極のフラットバンド電位のシフトが 22 mV であって小さいという結果によって説明される。 E の変化 1 V あたりの粒子の全電荷変化は、 $66.9 \mu\text{C cm}^{-2}$ であり、これは粒子ありの $\Delta Q(0.6 \text{ V})$ の値から粒子なしの $\Delta Q(0.6 \text{ V})$ の値を引き算した値に等しい。吸光度から得た金粒子量を用いると、一粒子あたりの移動した電子数はおよそ $1.5 \times 10^3 \text{ electrons V}^{-1} \text{ particle}^{-1}$ であると評価された。この値は、アミノアルカンチオール修飾金電極での電位依存 ER スペクトルから推定した値[17]に近い。金ナノ粒子の表面積が直径 11 nm の球形の表面積と同じであると仮定すると、充電がすべて金粒子／溶液界面で起こっているとき、 $1.5 \times 10^3 \text{ electrons V}^{-1} \text{ particle}^{-1}$ の値は、粒子の表面での微分容量がおよそ $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ であることに相当する。この容量値は、バルク金電極の二重層微分容量の大きさと同じオーダーである。

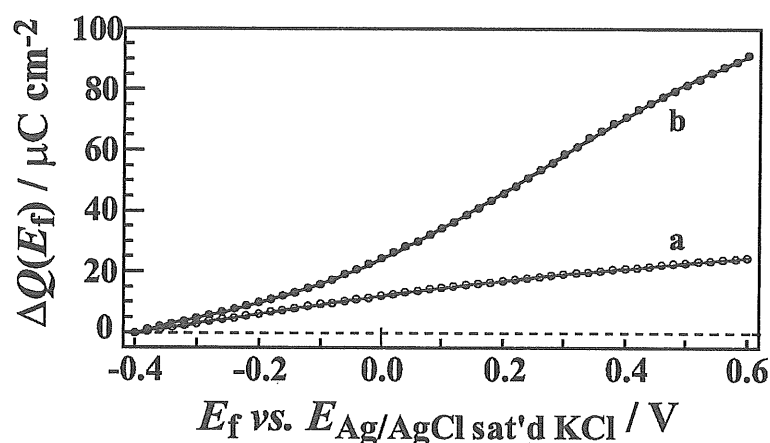


Fig. 3-7. Plots of relative charge $\Delta Q(E_f) = Q(E_f) - Q(-0.4 \text{ V})$ obtained by a sequence of potential step chrono-coulometry as a function of E_f . Line a, before immobilization of the Au nanoparticles; line b, after the immobilization of Au nanoparticles of $2.8 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$. Current transients in response to the potential steps ($E_i = -0.4 \text{ V}$, $E_f = -0.4 \text{ V} + n \times 0.02 \text{ V}$ with $n = 1$ to 50) were used to obtain $Q(E_f)$. See experimental section for details.

一方、Hicks らは、ヘキサチオール保護層を有するさらに小さな Au_{140} 粒子(直径 1.6 nm)において、ジクロロメタン中でおおよそ $\Delta V = 0.26 \text{ V}$ 間隔での一電子ずつの出入りを確認し、 $0.6 \text{ aF}(10^{-18} \text{ F})$ の容量を評価した[31]。この値は、表面積で規格化した粒子表面での微分容量がおおよそ $7 \mu\text{F cm}^{-2}$ であることに相当し、この非常に低い容量値は保護層の低い誘電定数による。

スペクトルシフトは、充電量と比較できる。それらの定量的な関係は、Mie-Drude 理論に基づいて、以前に Ung らによって銀粒子においてモデル化された[14]。彼らは、次式(2)のように、スペクトルシフト($\lambda_1 \rightarrow \lambda_2$)と電荷の変化とを相互に関係付けた。

$$C = \frac{(\lambda_1^2 / \lambda_2^2 - 1)aF}{3V_m \Delta E} \quad (2)$$

ここで、 C は容量、 λ_1 と λ_2 とは各々 E_1 と $E_2 = E_1 + \Delta E$ ($\Delta E > 0$)での二つの異なる電位でのプラズモンピーク極大波長、 a は粒子半径、 F はファラデー定数、 V_m はモル容量である。Fig. 3-6-Bの実線のスペクトルシフトを用いて式(2)から $C\Delta E$ を計算すると、 $1.6 \times 10^3 \text{ electrons V}^{-1} \text{ particle}^{-1}$ の粒子電荷の変化が得られ、実験結果に良く一致する。このモデルに基づくと、電極表面に固定化した金粒子において一連の電位ステップクロメトリー測定を用いて得られた本系での結果は、Ungらによる回転ディスク電極テクニックを用いて得られた銀粒子ゾル中の銀粒子における結果[14]とほぼ一致する。

3.3.4 PMTAスペクトル測定

金ナノ粒子固定化 ITO 電極を、PMTA 測定の対象とした。セクション 3.3.2 での定電位測定では、積分球を用いて単粒子層以下の吸収スペクトルを明確に測定できた。しかしながら、吸収シグナルは、集光のために散乱光の寄与を含んでいたと推定できる。一方、電位変調測定ではロックインアンプによる増幅の感度の良さのために、

PMTA 測定では積分球の使用は必要なく、散乱光のあらわな影響なしにスペクトル測定を可能にする。

Fig. 3-8-a に、典型的な PMTA スペクトルを示す。得られた PMTA スペクトルの虚数成分は、ゼロ線に対する実数成分の鏡像に相当する。このことは、スペクトルが単一成分から成ることを示唆する。480–650 nm のプラズモン吸収波長範囲でのバイポーラなスペクトル構造は、 E のよりネガティブへの変化におけるプラズモン吸収バンドのブルーシフトに対応する。450 nm 付近のピークは、Fig. 3-6-A で観測された 420 nm 付近の吸収バンドのレッドシフトに対応する。

PMTA スペクトルカーブは、用いた角周波数の逆数の時間領域における吸収スペクトルの差に相当する。PMTA スペクトルは、二つの定電位間での差吸収スペクトルと比較した。差スペクトル $\Delta Abs = Abs(-0.2 \text{ V}) - Abs(0.2 \text{ V})$ を計算し、Fig. 3-8-b に示す。ここで“ Abs ”は、積分球を用いて定電位で測定した吸収スペクトルを意味する。差スペクトルを得た二つの電位の中心電位は 0.0 V であり、PMTA スペクトルでは中心電位 E_{dc} にセットした。全体的には、420–750 nm の範囲でのバイポーラ波形が、Fig. 3-8-a と b 間で互いに一致を示した。しかしながら、ゼロ線に対するスペクトルカーブの相対的な位置が異なる。定電位測定の場合には、透過光に加えて、前方散乱光の一部も検出器によって集光される。一方、PMTA スペクトルでは、散乱光のほんの一部のみが含まれる。したがって、二つの電位間での散乱光強度の違いが、定電位差スペクトルに大いなる寄与をする。実際に、フォトマルを 30°-前方散乱の位置に配置したとき、散乱光の変調スペクトルが得られた。このスペクトルを係数倍して Fig. 3-8-a の PMTA スペクトルに加えると、合成スペクトルは Fig. 3-8-b の定電位スペクトルの差に似ていた。総合すると、定電位スペクトルは吸収スペクトルを与え、対照的に、PMTA から散乱光の成分を無視できる状態であるが差スペクトルを与えるのみである。

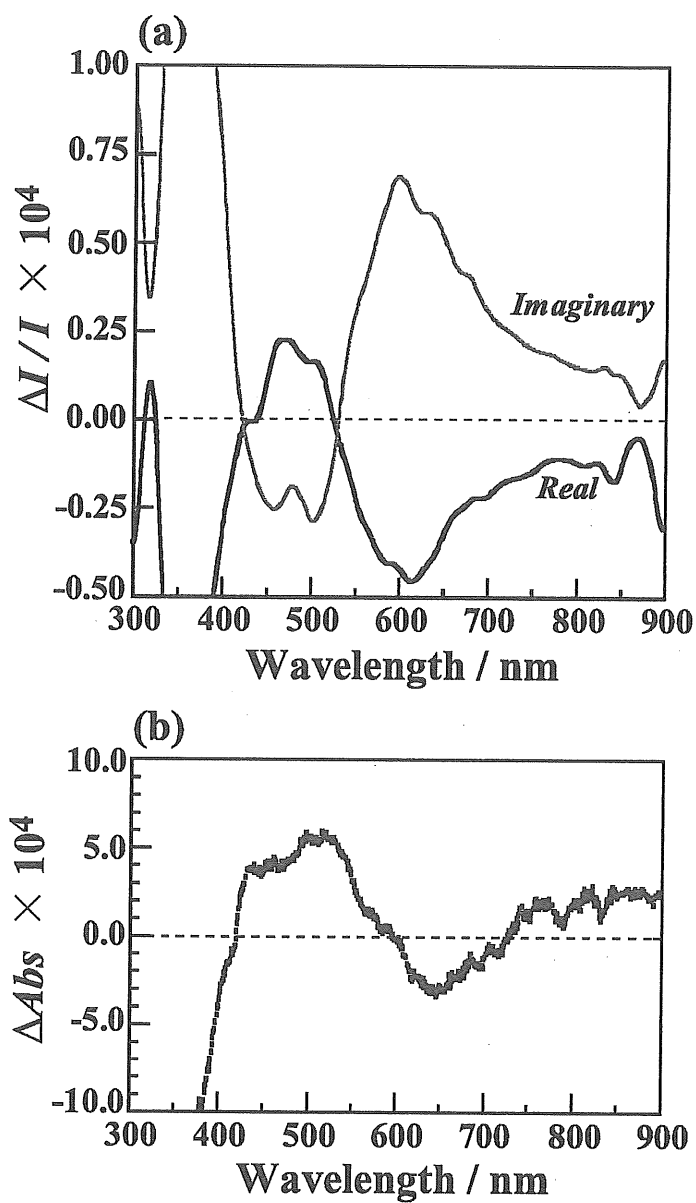


Fig. 3-8. (a) A typical PMTA spectrum for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (2.8×10^{11} particles cm^{-2}) at $E_{\text{dc}} = 0.0$ V with $f = 14$ Hz and $\Delta E_{\text{ac}} = 70$ mV_{rms}. (b) Difference absorption spectrum (ΔAbs in the text) measured at constant potentials: the spectrum at 0.2 V was subtracted from that at -0.2 V.

3.3.5 インピーダンスおよびPMTAシグナルの周波数依存性

固定化金ナノ粒子の光学特性の電位依存変化のダイナミクスは、PMTAシグナルの周波数依存性によって追跡できる。もし吸光度の交流変化が、粒子の感じる電場の変化に完全に追従して起こる過程によるものであるならば、PMTAシグナルは界面電場の変化に遅れなく追従するはずである。その場合、PMTAシグナルは光学定数の電場変調変化に相当する。もし、等価回路を金ナノ粒子が組み込まれた界面インピーダンス Z_{Au} と非補償抵抗 R_s との単純な直列の接続であると仮定すると、金ナノ粒子の感じる交流静的電場 e_{ac} は、次のように記述できる。

$$e_{ac} = E_{ac} \left(1 - \frac{R_s}{Z_t}\right) \quad (3)$$

対照的に、もし吸光度の交流変化が、粒子電荷の変化に支配されているのであるならば、PMTAシグナルは交流電荷量にシンクロナイズするはずである。ここで行った仮定は、金粒子を充電するのに必要な電荷量が、二重層および空間電荷層充電よりも支配的である(非常に大きい)ということである。これは、金粒子存在下での充電が非常に大きい(Fig. 3-3)ことから、妥当な近似としてよい。交流電荷は、周波数領域でのアドミッタンスの積分を用いて与えられる。すなわち、複素表示で交流電荷 q_{ac} は、ある角周波数 ω で次のように記述できる。

$$q_{ac} = \int i_{ac} dt = \Delta E_{ac} \int (Y' + jY'') e^{j\omega t} dt = \frac{E_{ac}}{j\omega Z_t} \quad (4)$$

ここで、 i_{ac} は交流電流、 Y' と Y'' とは交流アドミッタンスの実数および虚数成分である。

Fig. 3-9は、PMTAシグナル、 e_{ac} 、 q_{ac} の実数および虚数成分の周波数依存性を示す。

低周波数での著しいノイズレベルが厳密な比較を妨げるので、 $f > 8$ Hzで比較を行った。598 nmでのPMTAシグナルがはっきりとしたプラズモンバンドのシフトを反映するので(Fig. 3-6および Fig. 3-8)、PMTA測定では波長598 nmを選んだ。交流電場は、1 kHzまで粒子に作用しているが(Fig. 3-9-b)、一方、 $\Delta I/I$ は200 Hzですでにゼロ近くまで減衰した(Fig. 3-9-a)。PMTAシグナルの周波数依存性特性は、 e_{ac} (Fig. 3-9-b)よりも q_{ac} (Fig. 3-9-c)に非常に一致した。

交流データ処理における位相の遅れの効果に注意すべきであろう。 e_{ac} では、非補償抵抗 R_s での交流電位降下の効果は、式(3)を用いると除かれており、粒子充電過程は R_s と直列である。一方、 q_{ac} では、 R_s での交流電位降下は、式(4)を用いて計算した値から実際の q_{ac} の位相をシフトさせるかもしれない。そのような場合にでも、式(4)での q_{ac} の振幅の周波数依存性と $\Delta I/I$ の振幅の周波数依存性との比較は依然として有効である。振幅は、実数および虚数成分の自乗の和の平方根である($\sqrt{(\text{Re}^2 + \text{Im}^2)}$)。この比較を、Fig. 3-10に示す。Fig. 3-10でもまた、PMTAシグナルの振幅が q_{ac} の振幅に非常に一致したこと、特に高周波数域へのテーリングが存在しないことを示した。

これらの比較の結果は、スペクトル変化が、界面電場よりもむしろ金粒子へ移動する電荷にシンクロナイズすることを暗示している。これらの結果はまた、スペクトル変化が、電位変調下において主に金ナノ粒子の充放電によることを示唆する。

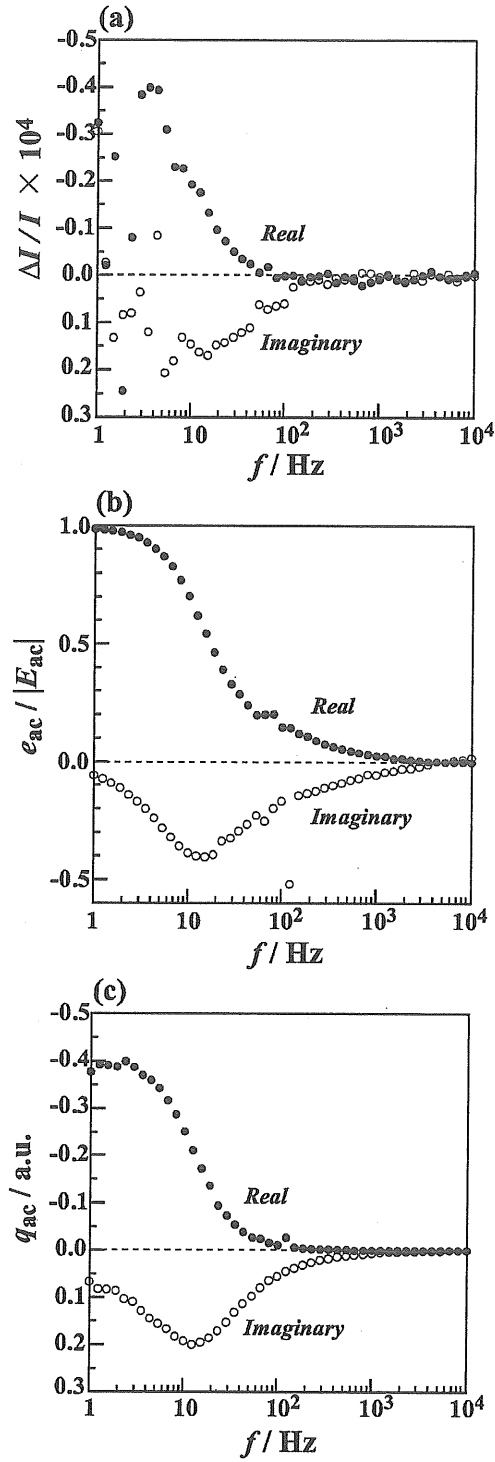


Fig. 3-9. Frequency dependence of the ac signals for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles. (a) The experimental PMTA signal at $E_{dc} = 0.0$ V, $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}, and $\lambda = 598$ nm. (b) Ac static electric field felt by the Au nanoparticles e_{ac} calculated from ac impedance (see Eq. (2)). (c) Ac charge q_{ac} calculated from the ac impedance (see Eq. (3)). Note that the ac impedance was measured at $E_{dc} = 0.0$ V with $\Delta E_{ac} = 5$ mV_{rms}.

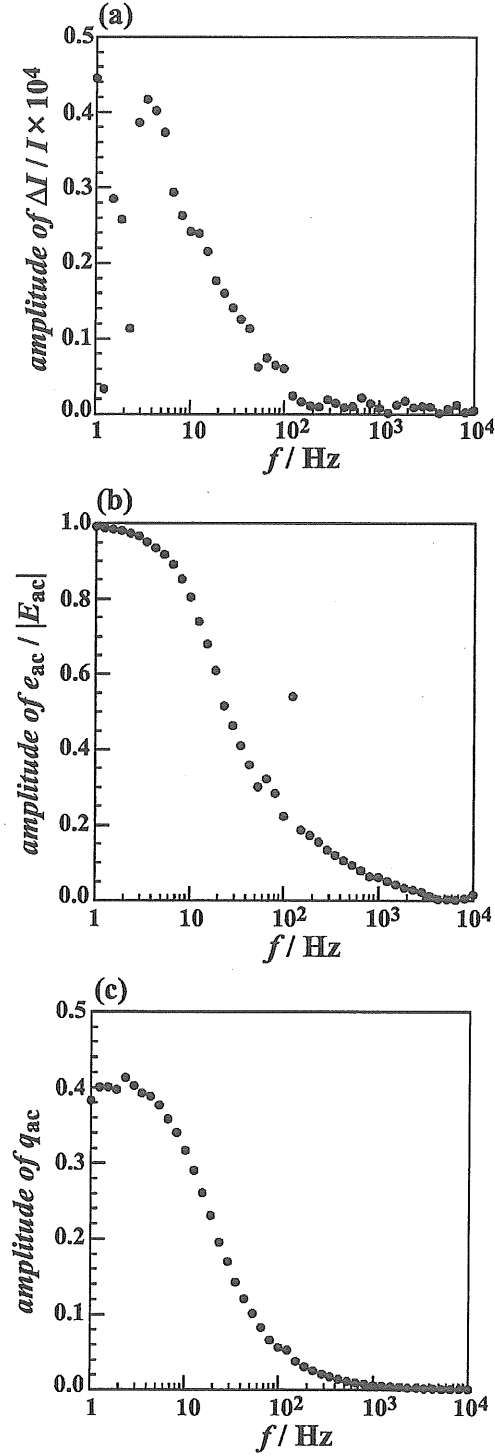


Fig. 3-10. Frequency dependence of the amplitude of the ac signals for the same modified ITO electrode as Fig. 9. The amplitude was the square root of the sum of squares of real and imaginary parts. (a) The experimental PMTA signal at $E_{dc} = 0.0$ V, $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}, and $\lambda = 598$ nm. (b) Ac static electric field felt by the Au nanoparticles e_{ac} calculated from ac impedance (see Eq. (2)). (c) Ac charge q_{ac} calculated from the ac impedance (see Eq. (3)). Note that the ac impedance was measured at $E_{dc} = 0.0$ V with $\Delta E_{ac} = 5$ mV_{rms}.

3.3.6 溶液種の電気化学

金ナノ粒子と ITO 電極間の電子移動コミュニケーションを調べるために、金ナノ粒子固定化 ABSiO 修飾 ITO 電極における酸化還元溶液種のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。裸の ITO 電極では、ヘキサアンミンルテニウム II/III イオン ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) は、掃引速度 $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ で電気化学的にほぼ可逆な CV を示した (Fig. 3-11-a)。ピークセパレーション ΔE_p は 93 mV、可逆として求めた見かけの拡散係数 D_{app} は $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。この D_{app} 値は、一般的に知られている $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の 0.09 M リン酸緩衝溶液における室温での制限拡散係数 $D = 5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [32] と比べてほぼ同等である。ABSiO 修飾 ITO 電極では、 $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ でわずかに ΔE_p が 107 mV まで広がった CV を示した。これは、末端アミン基が部分的にプロトネーションしたポジティブ電荷と、溶液相のヘキサアンミンルテニウムカチオンとの静電反発の寄与によるかもしれない。また、ABSiO 修飾 ITO 電極上に金ナノ粒子を固定化した場合には、 $\Delta E_p = 86 \text{ mV}$ 、 $D_{\text{app}} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、裸の ITO 電極とほぼ同等の電気化学可逆性を示した (Fig. 3-11-b)。このことは、ABSiO 修飾上の金ナノ粒子が新たな電極表面として働き、金ナノ粒子と ITO 電極間の電子移動コミュニケーションが良好であることを示している。

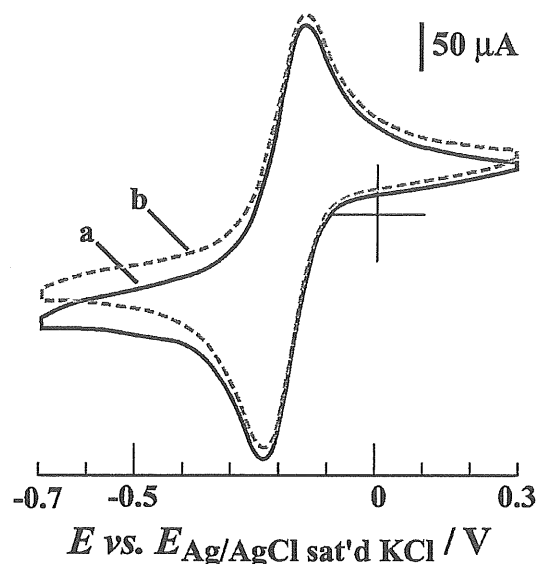


Fig. 3-11. Cyclic voltammograms of 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ at 100 mV s^{-1} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0): (a) bare ITO electrode; (b) Au nanoparticles immobilized ABSiO-modified ITO electrode.

3.4 まとめ

電極界面における金ナノ粒子のプラズモン吸収バンドの電位依存変化を、アミノブチルシロキサン単分子膜修飾ITO電極において、詳細に検討した。本研究での2.0 V近い電位窓幅は、以前の研究よりもはるかに広い。スペクトルシフトとPMTAシグナルは、主に電極電位の変化に応答した金粒子の充放電過程によるものである、と解釈された。このことは、プラズモン吸収の周波数依存性と同様に、粒子に移動する電荷量によって支持された。電子移動が良好に起こっていることは、溶液種の酸化還元応答がほぼ可逆的に起こることからも確認できた。充放電量の電位依存性は、電位ステップクロメトリーを用いることによって、11 nm粒子においておよそ1500 electrons

$V^{-1} \text{ particle}^{-1}$ であると評価された。スペクトル変化は、界面電場よりもむしろ、金粒子へ移動する電荷との良いシンクロナイゼーションを示した。このことは、電位変調下での動的スペクトル変化が静的スペクトル変化の電位依存性に一致したことからわかる。二つの電位間での吸収スペクトルの差を測定したにもかかわらず、積分球を用いたときには光散乱の寄与が無視できないことがわかり、おそらく、光散乱強度もまた電位に依存するであろうことが推測される。さらに、電位依存吸収スペクトルは、ポジティブ電位においてヒステリシスを示した。ダイナミクスにおいてより直接的な見識を得るためには、注目する電極界面の等価回路表示を確立することがさらに望ましく、この検討は意義があるであろう。

参考文献

- [1] S. Chen, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9996 (1999).
- [2] S. Chen, R. W. Murray, *Langmuir*, **15**, 682 (1999).
- [3] S. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 663 (2000).
- [4] S. Chen, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir*, **16**, 3543 (2000).
- [5] J. F. Hicks, F. P. Zamborini, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7751 (2002).
- [6] D. Lee, R. L. Donkers, J. J. DeSimone, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1182 (2003).
- [7] L. A. Lyon, D. J. Peña, M. J. Natan, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5826 (1999).
- [8] T. Liebermann, W. Knoll, *Colloid Surf., A*, **171**, 115 (2000).
- [9] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Electrochemistry (Tokyo)*, **68**, 942 (2000).
- [10] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell, *Phys. Rev. E*, **62**, 4318 (2000).
- [11] M. Haruta, *Catal. Today*, **36**, 153 (1997).
- [12] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A*, **222**, 427 (2001).
- [13] M. M. Maye, J. Luo, Y. Lin, M. H. Engelhard, M. Hepel, C.-J. Zhong, *Langmuir*, **19**, 125 (2003).
- [14] T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, P. Mulvaney, *Langmuir*, **13**, 1773 (1997).
- [15] T. Baum, D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, *Langmuir*, **15**, 866 (1999).
- [16] R. Chapman, P. Mulvaney, *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 358 (2001).
- [17] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).
- [18] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 564 (2000).
- [19] H. Hövel, S. Fritz, U. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B*, **48**, 18178 (1993).
- [20] P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 788 (1996).

- [21] T. Linnert, P. Mulvany, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97**, 679 (1993).
- [22] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Mohwald, C. A. Helm, *Langmuir*, **15**, 3256 (1999).
- [23] A. H. Ali, C. A. Foss, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 628 (1999).
- [24] M. Yamada, T. Tadera, K. Kubo, H. Nishihara, *Langmuir*, **17**, 2363 (2001).
- [25] A. Doron, E. Katz, I. Willner, *Langmuir*, **11**, 1313 (1995).
- [26] R. G. Freeman, K. C. Graber, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. J. Water, M. J. Natan, *Science*, **267**, 1629 (1995).
- [27] K. R. Brown, A. P. Fox, M. J. Natan, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1154 (1996).
- [28] A. N. Shipway, M. Lahav, R. Gabai, I. Willner, *Langmuir*, **16**, 8789 (2000).
- [29] W. Cheng, J. Jiang, S. Dong, E. Wang, *Chem. Commun.*, **2002**, 1706.
- [30] T. Sagara, N. Kato, A. Toyota, N. Nakashima, *Langmuir*, **18**, 6995 (2002).
- [31] J. H. Hicks, D. T. Miles, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13322 (2002).
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Ind., New York, 2001, p. 813.

第4章 シロキサン単分子膜修飾ITO電極上に固定化した金ナノ粒子の電位ステップに 応答したスペクトル変化の時間依存性

4.1 緒言

金や銀のような貴金属のナノ粒子は、可視光域にプラズモン吸収帯を示す。吸収スペクトルは、例えば、粒子サイズ[1-3]、粒子形[4,5]、粒子電荷[6-10]、凝集状態[11,12]、周囲媒体の物理化学マイクロ環境[13-16]のような様々なファクターに敏感である。粒子上の電子密度の上昇は粒子のプラズマ振動数を増大させ、プラズモン吸収帯をブルーシフトさせる。粒子の凝集は、新たな低エネルギー吸収ピークの出現の原因となり、それは粒子間プラズモンカップリングに起因する。周囲媒体の屈折率の増大は、プラズモン吸収帯の位置をレッドシフトさせる。ナノオーダーの二次元格子の構築を通じたスペクトルの調整は、現在のトピックの一つである。

金属ナノ粒子のプラズモン吸収スペクトルの変化を利用したセンサー作製が、盛んに提案され試みられている。例えば、金ナノ粒子の凝集状態の違いが、金ナノ粒子溶液の色の变化、すなわち、スペクトル変化を引き起こすことを利用したバイオセンサーなどである[17-19]。ラクトース[17]もしくはマンノース[18]で機能化した金ナノ粒子を用いたレクチンの検出や、DNA機能化した金ナノ粒子を用いたPb(II)の検出[19]などが報告されている。

電極界面における金属粒子のスペクトル変化の解釈は、化学センサーへの応用において重要である。センサー応用において、プラズモン吸収変化の感度および定量化と同様に、応答時間の短縮は非常に望ましい。一つの例を述べると、NathとChilkotiは、シロキサン単分子膜修飾ガラス基板上に固定化したビオチン機能化金コロイド粒子(Au-biotin)において、局所表面プラズモン共鳴を用いて、16 nMの検出限界でステプトアビジンを検出した[20]。ステプトアビジンとAu-biotinとの間の結合による局所屈折

率の変化に由来する、550 nmでの吸光変化をモニターすると、全吸光度変化には大体30分以上を要した。しかしながら、プラズモン吸収のセンサーへの応用への多くの報告では、応答時間がはっきり記述されていない。

透明電極上への金属ナノ粒子の固定化は、静的だけでなく動的観点から金粒子の吸収スペクトルの電位依存性を測定するのに適している。特に、電位に依存した粒子電荷、凝集状態、マイクロ環境は、強調させるであろう。第3章では、プラズモン吸収帯の電位依存性を、0.1 M リン酸緩衝液中(pH 7.0)での修飾ITO電極上金ナノ粒子において、サイン波電位変調UV-Vis透過吸収(PMTA)シグナルの結果を用いて記述した[10]。得られたスペクトル変化は、主に粒子の充放電応答によるものであった。電極電位をネガティブ変化させると、粒子の電子密度が上昇する。これは、粒子中電子のプラズマ振動数の増大を起こす。その結果、プラズモン吸収は、よりネガティブ電位において増大しブルーシフトする。PMTAシグナルおよび充電電流の周波数依存性を併せ用いた解析は、8 Hzより高周波数での吸光度変化は、充放電によることを示した。スペクトル変化は、1500 electrons V^{-1} 程度の11 nm粒子の充電に相当し、これはMie-Drude光学理論[6]と良い一致を示す。

ここでは、電位制御下での金ナノ粒子のプラズモンスペクトル変化の応答時間を重点的に取り扱う。上記で述べたように、スペクトル変化の見かけの終点もしくは平衡点の正確な把握は、センシングビジネスにおいて非常に重要である。光電子過程の初期過程は、通常速い過程であるはずである($\leq 10^{-15}$ s)。見かけの遅い応答は、界面電子移動、化学過程、物質移動、もしくは他の過程に由来するであろう。

ITO電極上の金ナノ粒子における電位ステップ応答としての時間依存スペクトル変化を測定したところ、ある条件下で400 s以上を要する非常に遅い緩和があることがわかった。そのため、ここで、様々な条件下での吸光度過渡応答の電位ステップ測定結果を用いて、遅い緩和の性質を詳細に述べる。

4.2 実験

4.2.1 化合物

塩化金酸(III)四水和物(和光)、クエン酸三ナトリウム二水和物(関東)、4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane (GELEST)、および 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (TCI)は市販特級試薬をそのまま使用した。試薬調製用の水は、Elix-5 キットと連結した Milli-Q Plus 超純水システム(Millipore)を用いて溶液抵抗 $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上とした純水を使用した。

4.2.2 金ナノ粒子の調製

クエン酸保護金ナノ粒子(TEM 直径, $11.5 \pm 1.1\text{ nm}$; コロイド溶液のプラズモン吸収極大, $\lambda_{\text{max}} = 520.0\text{ nm}$)は、第3章 3.2.1 と同様に、クエン酸三ナトリウムによるテトラクロロ金酸イオン AuCl_4^- の水相還元によって調製した。

4.2.3 修飾 ITO 電極の作製

表面積 $1.51\text{--}1.68\text{ cm}^2$ の ITO 電極(表面抵抗, $6.2\text{ }\Omega/\text{sq}$, Kuramoto Seisakusho CO., LTD. より購入)は、1% NewVista #50 (INUI)中に浸漬し3分間の超音波処理、多量の水、引き続きエタノールでのリンスによって洗浄した。それから、電極を 0.1 M 4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane のエタノール溶液に 10–30 分間浸漬し、アミン末端シロキサン(ABSiO)単分子膜修飾電極を作製した。チオール末端シロキサン(MPSiO)単分子膜修飾電極もまた、 0.1 M 3-mercaptopropyltrimethoxysilane のエタノール溶液から作製した。エタノール、引き続き水でよくリンスした後、金コロイド溶液(24 nM 金粒子ゾル)に 30–120 分間浸漬した。水でリンスした後、ガラス裏面に吸着した金ナノ粒子を完全に拭き取った。固定化粒子量は、電極表面上粒子の吸光係数がコロイド溶液と同じであるという仮定に基づき、算出した。

なお、第3章で用いたITO電極は、清浄な表面を得るために H_2SO_4 水溶液にて前処理を行ったが、第4章では、もともと平滑なITO電極を H_2SO_4 水溶液処理なしで用いた。両電極を用いて作製した修飾ITO電極の分光電気化学測定結果は、スペクトル変化の時間依存性も含めて一致した。

4.2.4 電気化学測定

全ての電気化学測定で用いた支持電解質溶液は、特に記載しない限り、カリウム塩から調製した pH 7.0 の 0.1 M リン酸緩衝液(Pi)であった。全ての電気化学測定は、Ag/AgCl(飽和 KCl)参照極とコイル状金線対極を用いて、Ar(>99.998%)雰囲気下 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で行った。全ての電位は、この参照極の平衡電位を基準にして記述する。

4.2.5 分光化学測定

直径60 mmの積分球(ISN-470, Hitachi)を備えたUV-Vis分光器(U-3000, Hitachi)を、透過吸収スペクトルを測定するのに用いた。修飾ITO電極は、光路長10 mmの石英キューベット内に垂直に挿入した。電極表面は、入射角に対して垂直である。キューベットは、支持電解質水溶液で満たし、光路を妨げないように参照極および対極を配置した。

電位ステップおよび電位掃引に応答した吸光度変化の時間変化測定を行った。時間分解能は0.1 sであった。吸光度変化は規格化した形、 $\Delta A(t)/A_0$ で表現し、ここで $\Delta A(t)$ は電位ステップ後の電位依存吸光度変化、つまり $\Delta A(t) = A(t) - A_0$ であり、 A_0 は0.0 Vでの吸光度である。

4.3 結果

4.3.1 電位ステップおよび電位掃引に応答した吸光度変化

ABSiO-ITO電極上に 1.2×10^{12} particles cm^{-2} の金ナノ粒子を固定化し(Fig. 4-1-A)、Pi溶液中で様々な定電位で吸収スペクトル測定を行った。二つの異なる電位での典型的なスペクトルをFig. 4-1-Bに示す。金コロイド溶液(c)よりも50 nm程度長波長側に極大値を有するプラズモン吸収帯が観測された。用いた全電位範囲内($-0.6 \text{ V} \leq E \leq 1.0 \text{ V}$)で、単調なスペクトル変化が観測された。すなわち、よりネガティブ電位では、より短波長においてシャープで強度の大きい吸収ピークが観測された。このスペクトル変化は、第3章 3.3.2において粒子の電位に依存した充放電によるものであると解釈したものである。

シングル電位ステップの応答した吸光度の過渡応答を、Fig. 4-1-Bで用いた二つの電位、すなわち0.0 Vと0.8 Vとの間でモニターした。Fig. 4-2は典型的な過渡応答を示す。ネガティブステップでは、入射光の波長 $\lambda = 530 \text{ nm}$ において、 A_0 に対しておおよそ6%の全吸光度変化が観測された。1 s以内の速い変化につづいて小さな遅い緩和が観測された。過渡応答は、Fig. 4-2-a, b, cの比較によって見られるように、 λ に依存することがわかった。過渡応答は、次の式(1)にフィッティングすることができた。

$$\frac{\Delta A(t)}{A_0} = a + b(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (1)$$

ここで、 a は電位ステップ直後の速い吸光度変化成分であり、 b は指数関数の前部にかかる係数であり、 t は時間、 τ は緩和時定数である。フィッティングは最小二乗回帰計算を用いて行い、大きなホワイトノイズにもかかわらず、それはほとんどのケースで上手くいった。フィッティング計算は、ダブルイクスポネンシャル関数や $t^{1/2}$ -タイプ

の関数などの他、他のタイプの時間の関数を用いても行った。それらの中で、式(1)が常にベストフィットを与えた。Fig. 4-2-aの白色直線は、ベストフィット曲線を示す。 (a, b, τ) の値のセットは、 $\lambda = 530 \text{ nm}$ で $(0.0589, 0.00502, 77.3 \text{ s})$ 、 $\lambda = 575 \text{ nm}$ で $(0.0133, 0.0150, 44.0 \text{ s})$ 、 $\lambda = 665 \text{ nm}$ で $(-0.0359, -0.0396, 101 \text{ s})$ であった。また、遅い緩和成分の変化分に相当する $|b/(a+b)|$ 値は、 $\lambda = 530 \text{ nm}$ で0.0785、 $\lambda = 575 \text{ nm}$ で0.530、 $\lambda = 665 \text{ nm}$ で0.525であった。 $|b/(a+b)|$ 値および τ の値との両方が、 λ に依存することがわかった。

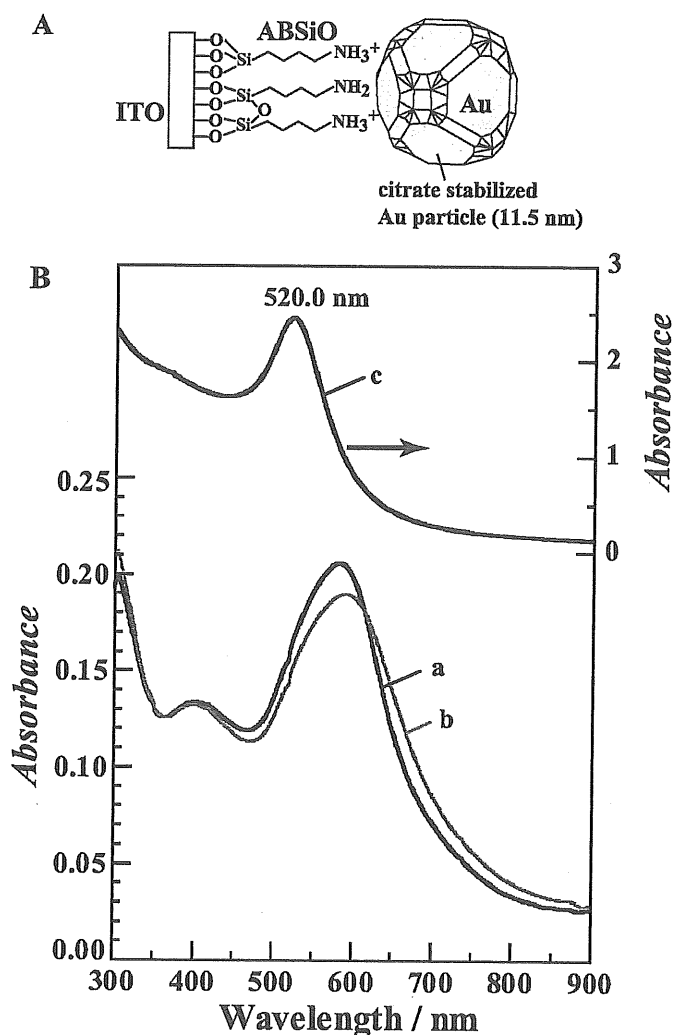


Fig. 4-1. (A) A schematic model of the surface of an aminobutylsiloxane (ABSiO) monolayer-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (presentation not in correct scale). (B) Typical absorption spectra of Au nanoparticles (1.2×10^{12} particles cm^{-2}) on an ABSiO-modified ITO electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) at two different potentials: 0.0 V (a) and 0.8 V (b). Line c represents the absorption spectrum of the colloidal solution of the Au nanoparticles.

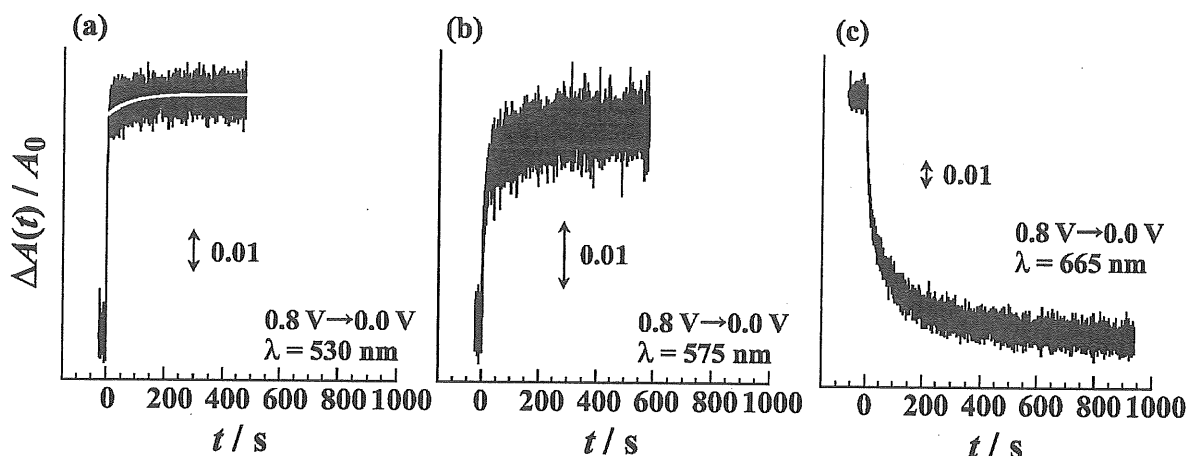


Fig. 4-2. The change in absorbance in response to potential step from 0.8 V to 0.0 V as the function of time for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0): The wavelengths were 530 nm (a), 575 nm (b), and 665 nm (c). The amount of immobilized particles were 1.0×10^{12} particles cm^{-2} (a, b) and 1.4×10^{12} particles cm^{-2} (c). The white solid line represents the best-fit curve for Eq. (1).

Fig. 4-3-aは、 $\lambda = 530$ nmにおいて逆(ポジティブ)電位ステップで観測された過渡応答を示す。過渡応答は、また式(1)にフィッティングされた。 (a, b, τ) 値のセットは、 $(-0.0457, -0.0206, 210 \text{ s})$ であった。Fig. 4-2-aのネガティブステップ過渡応答と比較すると、遅い緩和成分の寄与がより大きい。遅い成分の相対比 $|b/(a+b)|$ は、ポジティブステップ($0.0 \text{ V} \rightarrow 0.8 \text{ V}$)では0.311であり、ネガティブステップでは0.0785である。これらの四つの過渡応答(Fig. 4-2-a, b, cおよび3-a)を比較することによって、遅い緩和の相対比およびその時定数は、 λ およびステップ方向の両方に依存することがわかり、このことは吸収スペクトルが時間に依存することを示唆している。

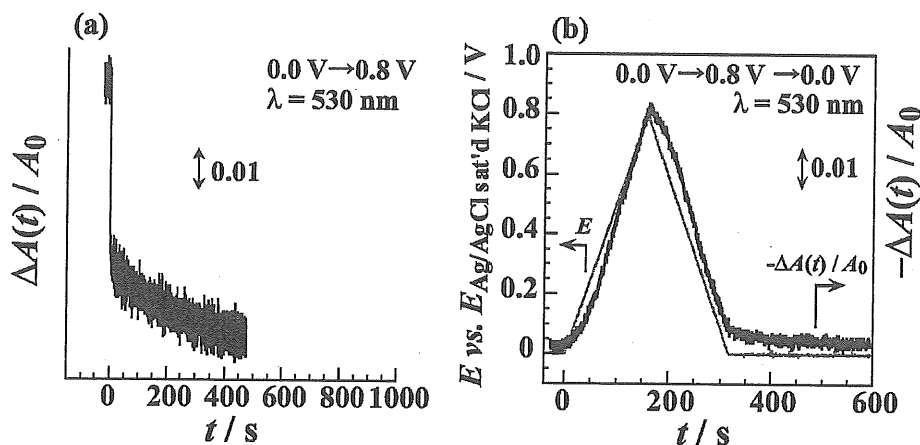


Fig. 4-3. (a) The change of absorbance in response to potential step from 0.0 V to 0.8 V for the same modified ITO electrode as Fig. 2 in Pi. (b) The change in absorbance at $\lambda = 530$ nm during a dc potential scan (scan rate was 5 mV s^{-1}) for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles in Pi.

Fig. 4-3-b は、どのくらい吸光度変化が線形電位掃引に遅れているかを示す。線形電位掃引(掃引速度は 5 mV s^{-1})の間には、吸光度変化の遅れが明らかに観測された。

過渡応答が溶液相の攪拌によって全く影響を受けないことがわかった。静置条件および攪拌条件下での過渡応答は、同一であった。すなわち、スペクトルの時間変化は、溶液相の対流や物質移動過程ではなく、金粒子の表面過程もしくはITO電極と粒子間の電荷移動過程によって支配されていることがわかった。

4.3.2 様々な添加塩の吸光変化に対する効果

Fig. 4-4は、電解質溶液中に様々な添加塩が存在するときの $\lambda = 530 \text{ nm}$ での吸光度過渡応答の比較を示す。(a)から(d),(g),(h)では、電位ステップは 0.8 V から 0.0 V で行い、(e)では電位ステップは 0.0 V から -0.8 V 、(f)では、電位ステップは 0.6 V から -0.2 V (or -0.4 V)で行った。KI溶液(i)では、 I^- の酸化還元反応の出現を避けるために、ネガティブ電位ステップは 0.2 V から -0.4 V で行った。

電位ステップ応答に対する粒子合成時に用いた残余量クエン酸の効果を見るために、クエン酸の添加テスト(a)を行った。 50 mM クエン酸(合成時の10倍相当)存在下で得られた過渡応答は、Fig. 4-2-aと同様であり、残余量のクエン酸の存在は過渡応答に影響を及ぼさないことを示唆している。金表面への特異吸着を起こさないアニオンを用いることによって、過渡応答への高イオン強度の効果を見るために、 1.0 M NaClO_4 もしくはKF添加をテストした。その結果、遅い緩和成分の変化分は小さく、濃度を 1.0 M まで上げて過渡応答への効果は観測されなかった(Fig. 4-4-b, c)。また、金電極表面上で電位に依存した吸脱着挙動を示すことが知られている KHCO_3 [21]や中性吸着分子ピリジン[22]および4,4'-ビピリジン[23]を添加した場合にも、各々の吸着電位をはさんだ電位ステップに応答した過渡応答に影響を及ぼさなかった(Fig. 4-4-d, e, f)。これらとは著しく対照的に、特異吸着アニオンの顕著な塩添加効果が観測された。 NaCl 、 KBr 、および KI の溶液中では塩濃度が上昇すると、遅い成分の大きさが徐々に増大し、一方、速い成分は減衰した(Fig. 4-4-g, h, i)。 Cl^- の場合には、速い成分は 1.0 M でほぼ完全に消失した。これらの結果は、特異吸着アニオンが速い緩和成分をクエンチすることを示唆している。 KCl 存在下でさえも、溶液相の攪拌が過渡応答曲線の変化を生じさせなかった。この場合も先と同様に、スペクトル変化は、いくつかの金粒子の表面過程もしくはITO電極と粒子間の電荷移動過程によって支配されている。

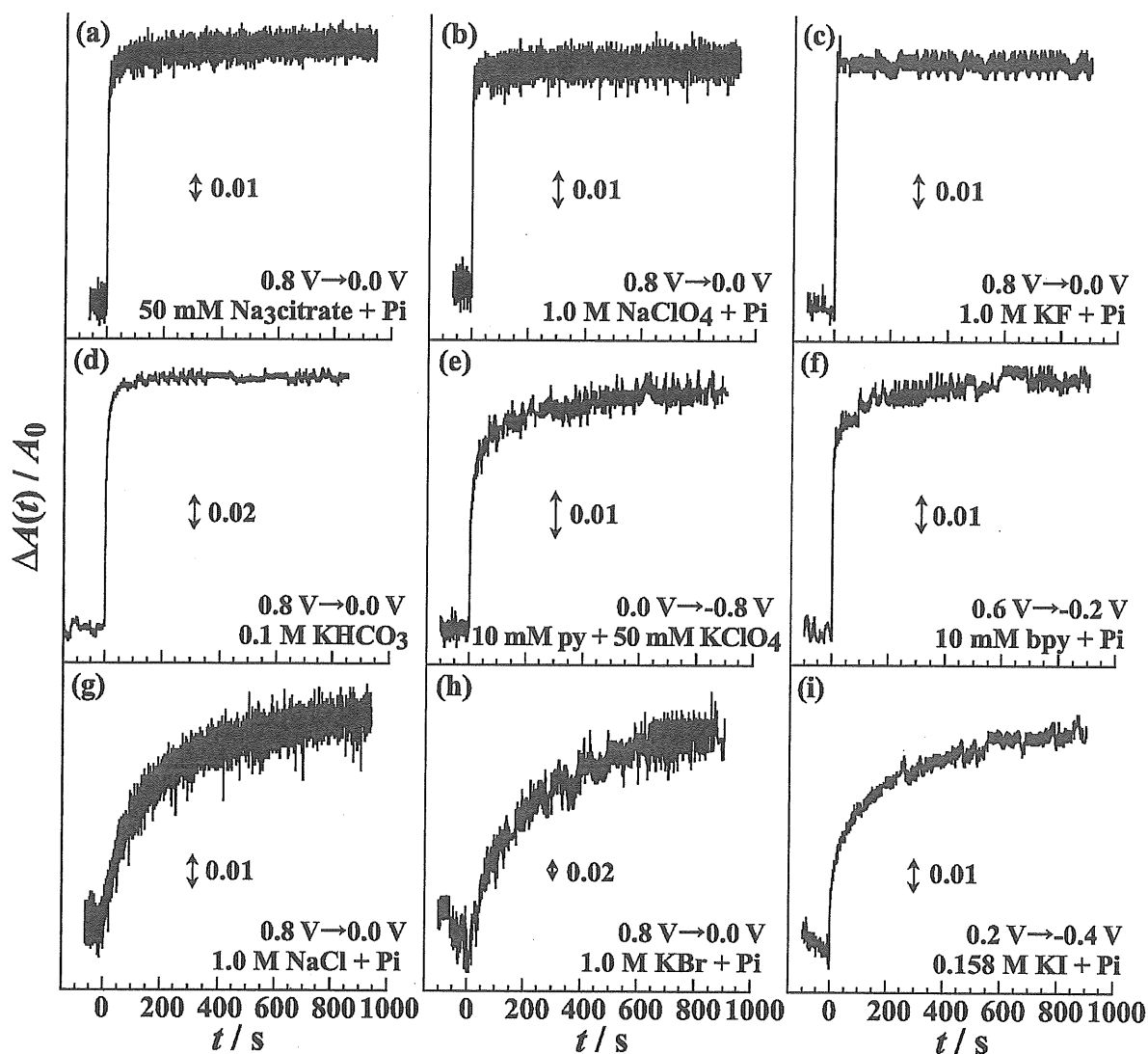


Fig. 4-4. Transients of absorbance in response to potential step for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles in the presence of various additive salts in the solution phase. (a) 50 mM trisodium citrate + Pi, (b) 1.0 M NaClO_4 + Pi, (c) 1.0 M KF + Pi, (d) 1.0 M KHCO_3 , (e) 10 mM pyridine + 0.05 M KClO_4 , (f) 10 mM 4,4'-bipyridine + Pi, (g) 1.0 M NaCl + Pi, (h) 1.0 M KBr + Pi, and (i) 0.158 M KI + Pi. Potential step was given from 0.8 V to 0.0 V (a-d, g, h), from 0.0 V to -0.8 V (e), from 0.6 V to -0.2 V (f), and from 0.2 V to -0.4 V (i).

Fig. 4-5 は、全変化に対する相対的な遅い緩和成分の大きさ($\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$)の NaCl 濃度依存性を示す。 $\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$ の値は、式(1)へのフィッティング計算で得られた $|b/(a+b)|$ と同等である。式(1)は $[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$ でも適用され、 $\tau = 185 \text{ s}$ であった。より高濃度では速い応答が消失していった一方で、遅い成分の変化相対比がより増大した。ついには、 $[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$ で速い成分はほぼ消失した。今のところ、遅い応答が速い応答への加算成分ではないことは明らかである。すなわち、速い成分の遅い成分への置換、もしくは速い成分の消失が起こっている。この濃度依存性特性は、 Br^- と I^- の場合でも確認できた。

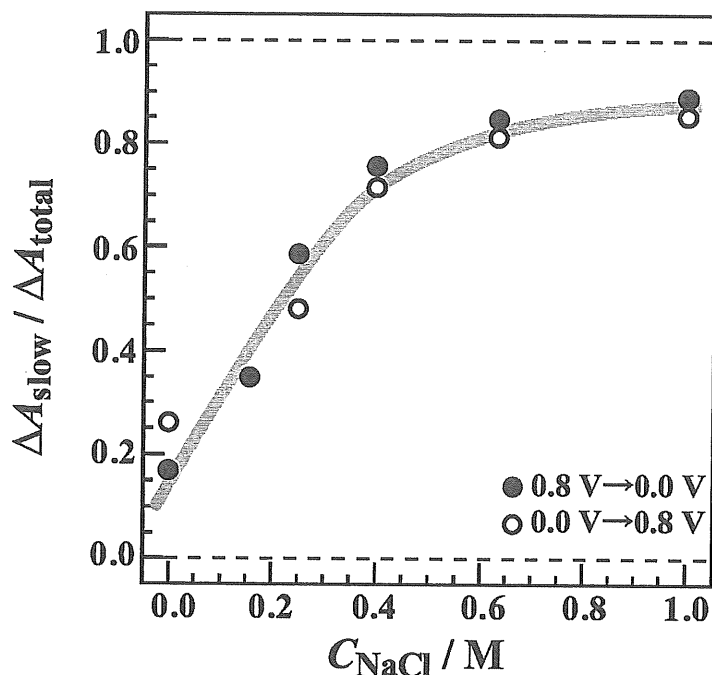


Fig. 4-5. Chloride concentration dependence of the relative magnitude of slow relaxation component ($\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$) in response to potential step for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles ($9.8 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$). Potential step was given from 0.0 V to 0.8 V (open circle: \circ), and from 0.8 V to 0.0 V (solid circle: \bullet). The gray solid line was drawn as an eye-guide.

前のパラグラフで、Fig. 4-2-a および 4-3-a の結果を用いることによって、ネガティブ電位ステップ(0.8 V→0.0 V)での $\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}} (= |b/(a+b)|)$ が、Pi 中での逆ステップでの値よりも非常に小さいことに注目した。厳密に Fig. 4-5 を見ると、上記で述べた Pi 溶液中で得られたデータよりも、ゼロ濃度含む全ての濃度において、ステップ方向による違いは小さい。これはサンプル間のばらつきによるものであることがわかった。しかし、繰り返し行った実験から次のような傾向があることがわかった： (i) Cl^- 非存在下の Pi 中では、ネガティブ電位ステップ(0.8 V→0.0 V)における $\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$ は、逆のポジティブステップでの値より小さい。(ii) Cl^- 非存在下では、ステップ方向依存性は、金ナノ粒子量すなわち A_0 の値に関係がある。 A_0 の値が小さければ小さいほど、ステップ方向依存性の程度は大きい。(iii) Cl^- 存在下では、ネガティブ電位ステップにおける $\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$ は、 A_0 の値によらずに、 Cl^- のより高濃度において、逆ステップでの値よりも大きい。

Fig. 4-6-aは、0.1 M KCl溶液中での、 $E_i = 0.80$ Vからのネガティブ電位ステップの過渡応答における $\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$ の、終点電位(E_f)依存性を示す。電位ステップが $E_f = -0.4$ Vまでおよぶと、遅い成分は消失した。対照的に、終点電位が0.20 Vよりもポジティブな時には、遅い成分が顕著であった。 -0.1 Vでは Cl^- のAu(111)電極上への吸着がごくわずかであり、0.2–0.4 Vあたりで吸着量が急激に増加してよりポジティブ電位で飽和することが知られている[24]。金結晶の(111)ファセットは、最も低い表面エネルギーを有する。したがって、金ナノ粒子への Cl^- 吸着は、0.2 Vよりもわずかながらポジティブ電位で起こるはずである、なぜならば、金ナノ結晶は、いくつかの高指数ファセットや、(111)以外の低い指数ファセットを露出しているからである。Fig. 4-6-aの結果から、電位ステップ幅が金ナノ粒子表面へ Cl^- が吸着しない電位範囲を含むときのみ、速い成分は大きく現れることがわかる。飽和量近くの Cl^- 吸着で表面が覆われている範囲では、速い応答はほとんど無視できる。 Cl^- の存在下において遅い成分が支配的であるときには、遅い成分がおおよそ200 sの半減期を示すことがわかった。さらにKClが高

濃度、例えば、0.3 M (Fig. 4-6-b) もしくはそれ以上では、 $E_f = -0.4$ V であるときでさえも、遅い成分が依然として支配的であった。この事実は、遅い成分の消失が、表面の(見かけの)Cl⁻吸着量に敏感であることを示唆する。

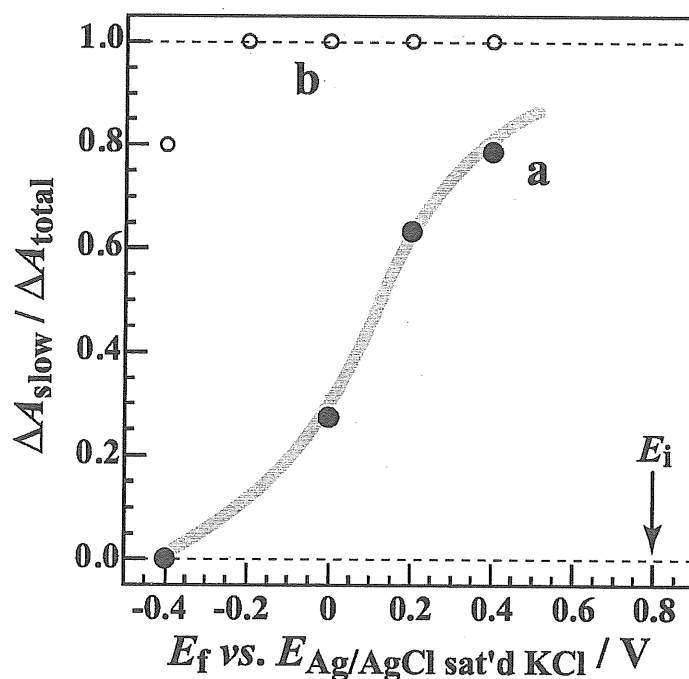


Fig. 4-6. Plots of $\Delta A_{\text{slow}} / \Delta A_{\text{total}}$ in response to the negative potential step from $E_i = 0.80$ V for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (3.6×10^{11} particles cm^{-2}) as the function of final potential, E_f in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) with 0.1 M KCl (a: solid circle ●) and with 0.3 M KCl (b: open circle ○). The gray solid line was drawn as an eye-guide.

4.3.3 金ナノ粒子固定化有機膜末端基効果

以前の報告で示したように[9]、金ナノ粒子はアミン末端基を露出している単分子膜上に強く固定化され、AFMプローブが固定化された粒子を動かすことがないことが知られている。しかしながら、アミン末端基の金ナノ粒子表面への結合は、強い共有結合の形成によるものではない。部分的に、静電的引力が結合に寄与している。高濃度でのCl⁻の存在は、静電的引力を遮蔽し、結合を弱めるかもしれない。一方、末端基がチオールならば、アミン末端基よりも強く金ナノ粒子表面と相互作用するであろう。この場合には、結合の強さは、高塩濃度によって弱められない。これらの考えを考慮して、比較のために金ナノ粒子を固定化する末端基としてMPSiO-ITO電極を用いて実験した。Fig. 4-7は、1.0 M KClの非存在下(a)および存在下(b)での、0.8 Vから0.0 Vへの電位ステップに応答した、MPSiO-ITO電極での $\lambda = 530$ nmにおける吸光度過渡応答を示す。チオール末端基をアミン末端基の代わりに用いたことによる顕著な変化はなかった。Fig. 4-7-aと7-bは、各々Fig. 4-2-aと4-gとによく似ている。これらの結果は、Cl⁻の高濃度での遅い緩和が、アミン-粒子結合に特有ではないことを示唆する。

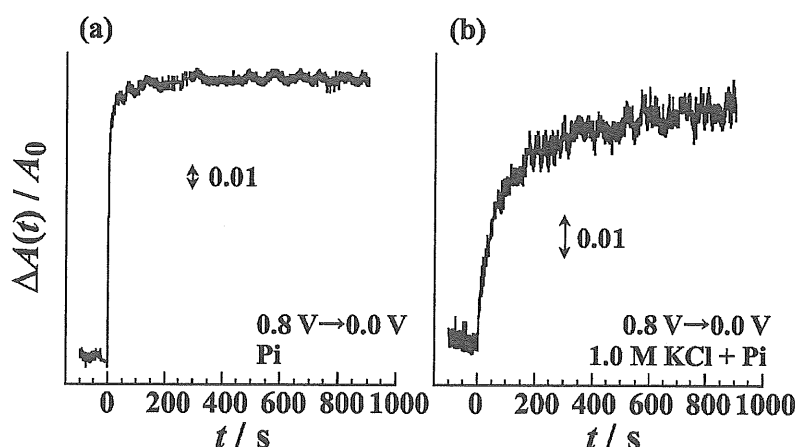


Fig. 4-7. Transients of absorbance at $\lambda = 530$ nm in response to potential step from 0.8 V to 0.0 V for a mercaptopropylsiloxane (MPSiO) monolayer-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (5.0×10^{11} particles cm^{-2}) in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) without (a) and with 1.0 M KCl (b).

4.4 考察

4.4.1 吸着ハライドの添加による金ナノ粒子の吸収スペクトル変化

電位ステップ応答において、二つの異なるシロキサン修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の吸収スペクトルの非常に遅い緩和がわかった。吸光度の緩和特性は、次のように要約できる。電位ステップによって得られた吸光度過渡応答は、式(1)によって記述され、44 s から 200 s 以上の長い緩和時定数を有する単一指数関数成分を含んでいる。遅い成分の変化相対比および緩和時定数の両方は、 λ およびステップ方向に依存する。保護剤のクエン酸、金表面への非吸着性アニオン(ClO_4^- と F^-)、および KHCO_3 や中性吸着分子(ピリジンと 4,4'-ビピリジン)の添加は、過渡応答の変化を引き起こさない。対照的に、金表面の特異吸着アニオン(Cl^- 、 Br^- および I^-)の添加は、吸光度過渡応答に大きく影響した。これらのアニオンが高濃度で存在するとき、遅い緩和の寄与は、速い応答を食い潰すようにして大きくなった。しかし、 Cl^- の存在下であっても、電位を Cl^- の吸着していない電位範囲にステップしたときには、遅い緩和は観測されない。

ハライド吸着の効果の由来を議論するために、広波長域での定電位スペクトルを見ることは価値がある。Fig. 4-8 は、ABSiO-ITO 電極上金ナノ粒子の吸収スペクトルに対する 1.0 M NaCl 添加の効果を示す。 Cl^- の存在下でさえも、電位をネガティブにすることによるプラズモン吸収帯のブルーシフトおよびピーク高さの増大が観測された(Fig. 4-8, b から c)。このスペクトル変化は、以前の報告で議論したプラズモン吸収帯の電位依存性に一致する[10]。ピーク高さの増大が、 Cl^- 非存在下(Fig. 1 参照)よりも相対的に大きいことがわかった。0.8 V の定電位での Cl^- の添加は、650 nm より長波長域でのスペクトル変化を伴わずに、ピーク高さを減衰させた(Fig. 4-8, a から b)。NaCl 添加によるこの変化は、Cumberlang と Strouse によって報告されたように、クエン酸ナトリウムとタンニン酸の存在下で合成された 6.0 nm の金コロイドにおける吸収ス

ペクトル変化と一致する：長波長域でのスペクトル変化なしにプラズモンピーク高さの減衰が起こる[25]。少数のグループもまた、吸着性ハライドの添加による銀および金ナノ粒子の吸収スペクトル変化を、ダンピング効果によるプラズモン吸収帯の強度減少およびブロード化[15,26,27]、粒子の凝集／溶解による長波長域での新たな吸収帯の出現[26,27]、もしくは粒子の再形成(変形) [27]の観点から解析している。Ali と Foss, Jr.とは、以前に、表面シェル層形成の観点から、金ナノ粒子の電位に依存したプラズモン吸収スペクトルに対するアニオン吸着の効果を議論した[28]。彼らのシミュレーションは、電位をポジティブにすることによるプラズモン吸収帯のレッドシフトとピーク高さのダンピングを示し、同時にシェル層の厚みの増加に伴う長波長域での強度の増大を示した。あわせて考えると、本研究で観測されたスペクトル変化は、少なくともナノ粒子凝集／溶解によるものではないが、Cl⁻吸着によるダンピングの寄与は含まれていると解釈できる。

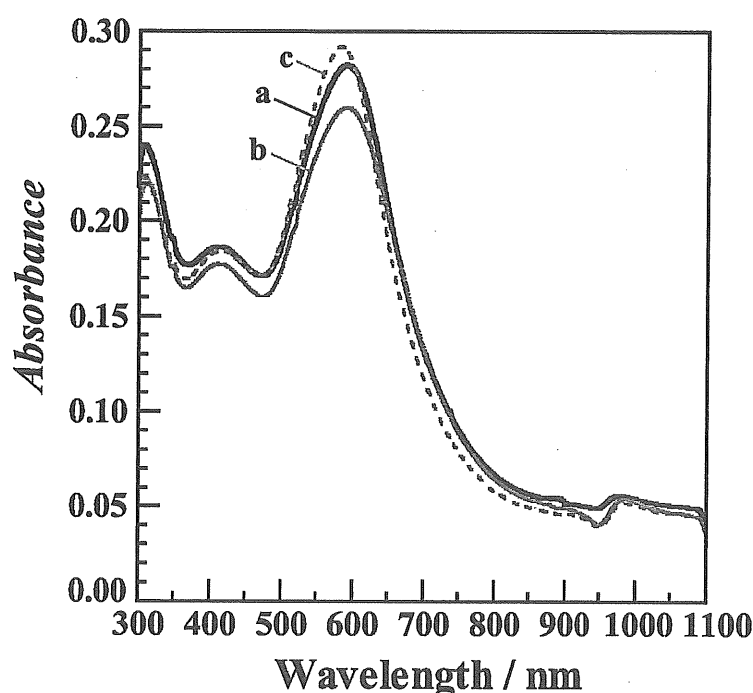


Fig. 4-8. Typical absorption spectra of Au nanoparticles (1.7×10^{12} particles cm^{-2}) on an ABSiO-modified ITO electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0). (a) without NaCl at 0.8 V, (b) with 1.0 M NaCl at 0.8 V, (c) with 1.0 M NaCl at 0.0 V.

以前、電位制御下での銀ナノ粒子の遅い吸光度緩和が Chapman と Mulvaney とによって報告された[8]。彼らは、水溶液中において、ITO 電極上のポリマーフィルム中に埋め込まれた銀粒子のスペクトルシフトを測定し、その時間スケールが数分オーダーであることを見出した。長時間を要するシフトの理由は、粒子を埋め込むのに用いたフィルム中での遅いイオン拡散が律速しているためであると解釈された。本研究での金粒子の場合には、攪拌の効果がなかったように、金粒子のいくつかの表面過程もしくは ITO 電極と粒子間の電荷移動過程が、拡散過程よりもむしろ遅い応答の原因であろう。Ali と Foss, Jr.との報告では、金ナノ粒子の電位に依存したプラズモン吸収スペクトルに対するアニオン吸着の効果が記述してあるが、参考文献[28]ではスペクトル変化のタイムスケールには触れていない。

4.4.2 吸光度および電荷変化の同時測定

以前の報告では、電位依存スペクトル変化が充放電によるものであると示した(第3章および[10])。そこで次の問いが生じる：“遅いスペクトル変化は、依然として粒子電荷の変化にシンクロナイズしているのか？”

そこで、吸光度および電荷変化の同時測定を行った。電荷(Q)は、電流過渡応答の時間積分から得た。Fig. 4-9 は、金ナノ粒子を固定化した ABSiO-ITO 電極において、0.8 V から 0.4 V への電位ステップに応答した、 $\lambda = 530$ nm における吸光度(a, c)と電荷(b, d)の同時測定の結果を時間の関数として示す。0.3 M KCl の非存在下(a, b)および存在下(c, d)の Pi 溶液中で測定した。Cl⁻非存在下では、吸光度変化の速い成分は、 Q の速い上昇と同時に起こった。粒子充電の主な部分は、吸光度変化の速い成分にシンクロナイズしており、電位ステップ直後に瞬時に完了した。著しく対照的に、0.3 M KCl を添加すると、 Q の急激な上昇は観測されず、 Q の電位依存性はほぼ吸光度変化に一致する。あわせて考えると、粒子の遅い充電は、吸光度変化の遅い成分に追従すると推定できる。遅い充電は、ITO 電極と金粒子間の電子移動過程か、金粒子表面での二

重層充電のどちらかの遅い反応速度を反映する。粒子と吸着イオン間の電荷移動もしくは粒子の表面構造変化もまた、遅い充電の原因であろう、なぜならば溶液攪拌は過渡応答に影響を与えないからである。

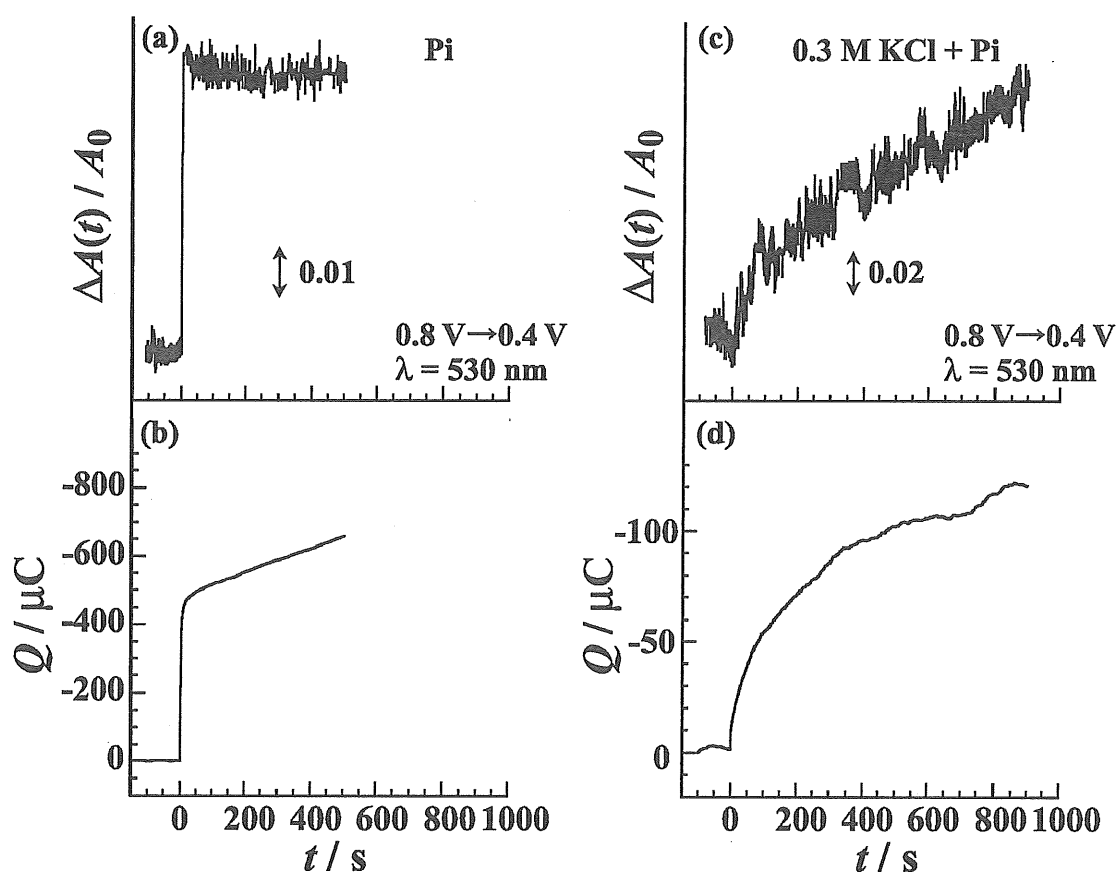


Fig. 4-9. The result of simultaneous measurement of change in absorbance at $\lambda = 530$ nm (a, c) and charge (b, d) in response to potential step from 0.8 V to 0.4 V as the function of time for an ABSiO-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) without (a, b) and with 0.3 M KCl (c, d). The amount of immobilized Au nanoparticles for (a) and (b), 4.4×10^{11} particles cm^{-2} , was approximately three times greater than for (c) and (d).

4.4.3 インピーダンス測定結果、および遅い応答の原因となりうる因子についての考察

遅い緩和の原因の可能性を絞り込むために、次の追加実験を行った。

Experiment I: KCl の非存在下および存在下で、5 mV_{rms} の電位振幅、50 kHz ~ 1.0 mHz までの周波数を用い、中心電位 -0.2 V、0.2 V、0.6 V で、交流インピーダンスを測定した。その結果、インピーダンスに対する KCl 添加効果は、mHz-周波数域でさえも観測されなかった。

Experiment II: 溶液相での $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の酸化還元反応において、ファラデー交流インピーダンスを測定した。その結果、KCl の添加による電荷移動抵抗の顕著な増加は観測されなかった。

Experiment I の結果は、遅い緩和を実現するためには大きな振幅の電位変化が必要条件であることを、示しているであろう。すなわち、小さな交流振幅では遅い緩和は引き起こせない。大きなヒステリシスもまた、上記で述べた結果を得た理由として可能性がある。Experiment II の結果は、小さな振幅の交流テクニックを用いる限りでは、電極から溶液種への金ナノ粒子を通じたファラデー電子移動には、Cl⁻が添加されることによる減速の効果が無いことを、示しているであろう。

以上の結果を総合し、遅い応答の原因を議論する。

可能性のある遅い過程の一つは、ハライド吸着との競争によってアミン末端基の粒子表面への結合が弱まり、単分子膜上の粒子が回転再配向することである。しかし、アニオン効果は、アミン基よりも粒子表面へしっかりと結合するチオール末端基の単分子膜でも同様に見られた。したがって、ナノ粒子の回転再配向は、遅い緩和の原因として除ける(無視できる)であろう。

裸の金電極上への Cl⁻吸着は、吸着速度がほぼ拡散に支配されるほど速いことがわかっている[29]。Au(111)電極表面上への Cl⁻の吸着平衡を達成するには、3 分間で十分であることを Shi と Lipkowski らが主張している[30]。遅い応答の原因としての遅い

吸着過程は、金粒子が ABSiO と接触しているところにおいて、金表面へのクエン酸のブロッキング表面層を通じての、アニオン浸透が吸着速度を律速するときのみに起こり得ると想定できる。しかしながら、これは単独では原因となりえない、なぜならば、最も大幅な表面過剰変化の電位を横切った電位ステップにおいて、遅い応答の変化量が最大値をとっておらず(Fig. 4-6 参照)、高濃度で速い成分がほぼ完全に消失しているからである。

最近、Rai らは、レモングラス葉抽出物を用いて調製した金ナノ粒子の再形成(変形)に対するハライドの効果を示した[31]。ナノ三角形の形態に対するハライドの効果を実験するために、精製したナノ三角形を各々のハライドを含む水溶液中に 24 時間放置した。 Γ の存在下で、フラット金ナノ三角形から円形ディスク構造への変換が起こった。この形態変化は、三角形形態の変形に至らせる吸着誘起界面ひずみの観点から説明された。彼らの TEM イメージからでは、この変化は Br^- でも起こり、 Cl^- でも同様の変化の痕跡が見えた。この事実は、複数のファセットを露出している粒形金の表面では、金原子の再構成が起こっていることを示している。 Cl^- 存在下におけるバルク金表面での表面金原子の動きに 4 分間以上を要するという報告がある[32]。Cuesta と Kolb とは、 $\text{Au}(100)$ 電極表面での *in situ* STM イメージを示し、 Cl^- および Br^- の吸着層を有する電極表面構造は電極電位に依存した[33]。

金属ナノ粒子のファセットの表面エネルギーがバルク金属よりも高いという事実が知られている[34,35]。このことは、表面原子島の形成および消失と同様に、表面再構成を通じての最低表面エネルギーをとるための表面金原子の動きが、バルク金表面よりもナノ粒子表面において劇的であること、を意味する。そのような過程は、電位変化によって誘起され、界面静電容量の変化を引き起こす。もし、ハライド吸着が、表面再構成速度を減速させ、遅い島形成を増幅すれば、そのような過程は遅い充放電として観測されるはずである。吸着アニオン存在下で、バルク単結晶 Au [36]および Cu [37]電極での遅い表面原子再構築過程も報告されている。原子レベルでのファセッ

ト構造の電位誘起の遅い緩和は、本研究で観測された遅い緩和の原因の一つの候補であるだろう。この検討は、金属ナノ粒子の表面再構成の直接観察の必要性の問題を提起し、その結果がバルク金属とは異なるであろうことが予想される。しかしながら、そのような研究は、知る限りでは報告されていない。

最後に、回転再配向以外の、電位依存の粒子自身の遅い動きの可能性もまた指摘しておく。したがって、動きがサイズに依存するはずであるので、粒子サイズ依存性の実験を行うことは興味深く、意義があるであろう。

4.5 まとめ

この章では、ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子における電位ステップに応答した時間依存スペクトル変化を記述した。電位ステップに応答した吸光度の過渡応答は、速い成分と遅い単一指数関数成分の足し合わせであることがわかった。遅い成分の変化相対比($\Delta A_{\text{slow}}/\Delta A_{\text{total}}$)および遅い成分の緩和時定数(τ)は、入射光波長(λ)および電子ステップ方向に依存した。Cl⁻や Br⁻のような吸着電解質アニオンの存在下では、特にポジティブ電位において速い成分の減衰と同時に、全スペクトル変化に対する遅い緩和の変化量が増大した。また、吸光度および電荷変化の同時測定の結果より、粒子の遅い充電は、吸光度変化の遅い成分に追従すると推論できる。さらに、過渡応答曲線は溶液相の攪拌によって影響を受けないことがわかり、スペクトル変化応答がいくつかの金粒子の表面過程もしくは ITO 電極と粒子間の電荷移動過程によって支配されていることを示唆している。金粒子表面上の表面金原子の電位誘起の遅い動きは、本研究で観測された遅い緩和の原因の候補の一つであるかもしれない。ハライドのような吸着イオンの存在下で、金ナノ粒子表面上の原子レベルでの電位依存の遅い再構築過程は、バルク金属とは異なるはずであり、その将来検討の重要性を指摘した。スペク

トル変化のタイムスケールを把握することは重要であり、これらの結果は、プラズモン吸収のセンサー応用における重要なデータを与えるであろう。

参考文献

- [1] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, M. Gartz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **175**, 351 (1999).
- [2] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4212 (1999).
- [3] K. R. Brown, M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
- [4] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8648 (2004).
- [5] N. R. Jane, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **13**, 1389 (2001).
- [6] T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, P. Mulvaney, *Langmuir*, **13**, 1773 (1997).
- [7] T. Baum, D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, *Langmuir*, **15**, 866 (1999).
- [8] R. Chapman, P. Mulvaney, *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 358 (2001).
- [9] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).
- [10] A. Toyota, N. Nakashima, T. Sagara, *J. Electroanal. Chem.*, **565**, 335 (2004).
- [11] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Mohwald, C. A. Helm, *Langmuir*, **15**, 3256 (1999).
- [12] A. N. Shipway, M. Lahav, R. Gabai, I. Willner, *Langmuir*, **16**, 8789 (2000).
- [13] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 564 (2000).
- [14] H. Hövel, S. Fritz, U. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B*, **48**, 18178 (1993).
- [15] P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 788 (1996).
- [16] D. Eck, C. A. Helm, N. J. Wagner, K. A. Vaynberg, *Langmuir*, **17**, 957 (2001).
- [17] H. Otsuka, Y. Akiyama, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8226 (2001).
- [18] C.-S. Tsai, T.-B. Yu, C.-T. Chen, *Chem. Commun.*, **2005**, 4273.
- [19] J. Liu, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12298 (2004).
- [20] N. Nath, A. Chilkoti, *Anal. Chem.*, **74**, 504 (2002).
- [21] T. Sagara, unpublished data.
- [22] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D. E. Irish, *J. Electroanal. Chem.*, **307**, 241 (1991).

- [23] Th. Wandlowski, K. Ataka, D. Mayer, *Langmuir*, **18**, 4331 (2002).
- [24] J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger, C. Bilger, *Electrochim. Acta*, **43**, 2875 (1998).
- [25] S. L. Cumberlang, G. F. Strouse, *Langmuir*, **18**, 269 (2002).
- [26] F. W. Vance, B. I. Lemon, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10091 (1998).
- [27] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 449 (2003).
- [28] A. H. Ali, C. A. Foss, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 628 (1999).
- [29] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, **47**, 2055 (2002).
- [30] Z. Shi, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 225 (1996).
- [31] A. Rai, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Langmuir*, **22**, 736 (2006).
- [32] M. Labayen, O. M. Magnussen, *Surf. Sci.*, **573**, 128 (2004).
- [33] A. Cuesta, D. M. Kolb, *Surf. Sci.*, **465**, 310 (2000).
- [34] J. E. Morris, T. J. Coutts, *Thin Solid Films*, **47**, 3 (1997).
- [35] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R. P. Andres, *Phys. Rev. B*, **42**, 8548 (1990).
- [36] S. Zou, X. Gao, M. J. Weaver, *Surf. Sci.*, **452**, 44 (2000).
- [37] O. M. Magnussen, *Chem. Rev.*, **102**, 679 (2002).

第5章 電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチオンを配置したときの特異的なERおよび吸収スペクトル

5.1 緒言

電極界面でのナノメートルサイズの金属粒子を有する二次元・三次元のアーキテクチャの設計および作製は、広く研究されている[1,2]。金属ナノ粒子は、量子ドット、アトファラッドレベルコンデンサー、光学シグナルエンハンサーのようなユニークな機能を示し、ナノメータースケールの光および電子デバイスの興味深いビルディングブロックを実現する。電極界面(すなわち固/液界面)において、金属ナノ粒子が集合して組織化された薄膜は、それらの光学的、電気化学的、触媒的活性に基づいて、新規な機能を発現するであろう。そのような機能を評価するためには、電極電位 E の関数として、プラズモン励起下での粒子近傍のマイクロ化学環境をキャラクタリゼーションするための、動的で *in situ* な方法を確認することが重要である。粒子-発色団相互作用の解明は、金属ナノ粒子の集合した光学的および分光電気化学的な機能性薄膜の設計、および、粒子周辺のマイクロ環境のセンシングユニットを作製するための、一つの鍵となるであろう。相互作用に関して分光測定における様々な現象が報告されているが[3-17]、それらの本質的な原因(由来)は、定量的には十分に理解されていない。そのような現象は、金属粒子存在下における蛍光の電磁的増強[12,13]や近磁場スペクトルシグナル[14]を含む。例えば、二又らは、アミノプロピルシロキサン膜修飾したシリコンウェハー上に固定化した銀二粒子の接合部にごく少量のローダミン 6G 分子を吸着した系で、銀ナノ粒子のプラズモン散乱ピークの強度変化および波長シフトと同時に、付加的なピークが観測されることを見出した[17]。これは、近接している銀粒子の局在表面プラズモンと色素分子との電磁的カップリングによると解釈されている。

金属ナノ粒子は、粒子を強く引きつける末端基を有するアルカンチオール単分子層を用いて、電極表面に固定できる。同様に、ネガティブに帯電した金ナノ粒子は、ポジティブに帯電した下地層の上に、静電的に固定化できる[1]。発色団部位を有する有機単分子層を介することによる、電極表面への金ナノ粒子の固定化は、電極界面におけるプラズモン励起下での粒子-発色団相互作用の研究に対して、非常に適した粒子層を提供するであろう。他の戦略としては、電極上の未修飾ナノ粒子表面への発色団を含んだチオール誘導体の不可逆吸着が可能である。

この章の目的は、電極電位 E の関数として、電極界面における、金ナノ粒子のごく近傍に配置した発色団の光吸収特性を測定することである。酸化還元活性発色団としてビオロゲンを用いる。電気化学的な酸化-還元は、ビオロゲン部位を、無色の酸化体(ジカチオン: V^{2+})と青色の還元体(ラジカルモノカチオン: $V^{•+}$)との間で可逆的に変えるので($V^{2+} + e^- \rightarrow V^{•+}$)、粒子-発色団相互作用のスイッチングが強調されるであろう。スペクトル特性を示すために、二つの異なる *in situ* UV-Vis 分光電気化学測定法: すなわち ER 法[18]および透過吸収分光法を、多結晶金ディスク電極および透明 ITO 電極の各々において用いる。ER シグナルは、交流電位変調に応答する UV-Vis 光の交流反射率変化を表す。ER スペクトルは、 E に関して反射スペクトルの差を表す。変調テクニックを用いることによって、電位変化に応答した界面における光学特性の小さくて可逆な変化を、感度良く検出できる。金属粒子のプラズモン吸収は、以前の論文で示したように、ER 分光法において、界面での粒子の状態を追跡するプローブとして用いることができる[19]。UV-Vis 波長域においては、単分子層レベルの $V^{•+}$ の吸光係数が金ナノ粒子の吸光係数よりも非常に小さいために、おそらく、電極界面での実験によってスペクトルの特異性がこれまで注目されなかったものと考えられる。よって、電位変調と組み合わせた高感度の分光電気化学法を必要とする。

この章では、電極上において金ナノ粒子近傍の $V^{•+}$ の特異的な吸収スペクトルを初めて明示した結果について述べる。特異的なスペクトルは、粒子と $V^{•+}$ 部位との間の強

い電気光学的相互作用の出現の示唆している。この結果は、多結晶金電極上と ITO 電極上の両方ではほぼ同様に得られたものである。金電極上でのデータは加藤氏によって得られたものであるが、本研究で得た ITO 電極上のデータ比較し、総合して考察する必要がある。そのため、実験項(5.2)では、ITO 電極での実験についてのみ詳しく述べた後、結果の項のはじめ(5.3.1)に、加藤の結果を文献[20]に沿ってまとめなおした上で、5.3.2 以降に ITO 電極での結果を述べる。

5.2 実験

5.2.1 化合物

試薬調製用の水は、Elix-5 キットと連結した Milli-Q Plus 超純水システム(Millipore)を用いて溶液抵抗 $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上とした純水を使用した。クエン酸保護金ナノ粒子(TEM 直径, $11 \pm 1.7\text{ nm}$; コロイド溶液のプラズモン吸収極大, $\lambda_{\text{max}} = 517.5\text{ nm}$)は、クエン酸三ナトリウムによるテトラクロロ金酸イオン AuCl_4^- の水相還元によって調製した[18]。 *N*-Pentyl-*N'*-(11-mercaptoundecyl)-4,4'-bipyridinium bis(hexafluorophosphate) (ビオロゲンチオール: VT)は、以前の研究で合成されたもの[21]を用いた。全ての他の化学薬品は、市販特級試薬をそのまま使用した。

5.2.2 修飾 ITO 電極の作製

表面積 $1.40\text{--}1.54\text{ cm}^2$ の ITO 電極(表面抵抗, $10\text{ }\Omega/\text{sq}$ 、Sony Co.より提供)は、濃 H_2SO_4 + 水 (v/v) 1:1 中に 30 秒間浸漬、多量の水、引き続いてエタノールでのリンスによって洗浄した。それから、 0.1 M 3-(triethoxysilyl)-1-propanethiol のエタノール溶液に 10 分間浸漬した。この修飾操作は、文献を参照した[22]。エタノール、引き続いて水でよくリンスした後、このメルカプトプロピルシロキサン(MPSiO)単分子膜修飾電極を

金コロイド溶液(24 nM)に 40 分間浸漬した。水でリンスした後、ガラス裏面に吸着した金ナノ粒子を完全に拭き取った。その後、電極は Ar ガス(>99.998%)を吹き付けて乾燥させ、引き続き金ナノ粒子上に VT が吸着するように 1 mM VT のアセトニトリル溶液に 12-22 時間浸漬した。電極をアセトニトリル、引き続いて水でよくリンスした。

5.2.3 電気化学測定

全ての電気化学測定は、Ag/AgCl(飽和 KCl)参照極とコイル状金線対極を用いて、Ar 雰囲気下 24 ± 1 °C でおこなった。全ての電位は、この参照極の平衡電位を基準にして記述する。

5.2.4 定電位透過吸収スペクトル測定

修飾 ITO 電極は、光路長 10 mm の石英キューベット内に垂直に挿入した。電極表面は、入射角に対して垂直である。キューベットは、0.1 M リン酸緩衝液(pH 7.0、カリウム塩から調製)で満たし、光路を妨げないように参照極および対極をセットした。積分球(ISN-470, JASCO)を備えた UV-Vis-NIR 分光器(V-570, JASCO)は、電位制御下、波長掃引速度 200 nm min^{-1} において、透過吸収スペクトルを測定するのに用いた。

5.2.5 PMTA スペクトル測定

上記に記したような石英キューベットを、単色光が ITO 電極に垂直に照射されるように、ER 装置の光学部にセットした。透過光は、光電子倍增管に集めた。ER および PMTA 測定で用いる電位変調は、次のように表される。

$$E = E_{\text{dc}} + E_{\text{ac}} = E_{\text{dc}} + \Delta E_{\text{ac}} \text{Re}[\exp(j\omega t)] \quad (1)$$

ここで、 E_{dc} と E_{ac} は各々直流と交流の電位、 ΔE_{ac} は電位変調の振幅、 $j = \sqrt{-1}$ 、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は変調周波数、 t は時間である。ER および PMTA 測定で用いる機器と手順は、第2章で記述した。PMTA 測定では、式(1)に示した電位変調下で、単色入射光を電極表面に照射し、透過光を光電子倍增管に集めた。 E_{ac} に応答した透過光強度に相当する光電子倍增管からのシグナルは、ロックイン増幅によって位相に感度良く検出され、交流透過光強度 ΔI の実数成分(E_{ac} に対して同相の成分)および虚数成分(90° 位相の遅れた成分)の両方が得られる。同時に、光電子倍增管からのシグナルは A/D 変換器によってモニターし、時間平均して透過光の直流強度 I_{dc} が得られる。 I_{dc} によって規格化された実数および虚数の両成分は、PMTA シグナルとして定義され、 $\Delta I/I$ と表される。ここで I は透過光強度を意味する。第2章で詳しく述べたように、 $\Delta I/I$ の実数成分のスペクトルは、電位変調範囲でのよりネガティブな電位での吸収スペクトルからよりポジティブな電位でのスペクトルを引き算した差吸収スペクトルに相当する。

5.3 結果

5.3.1 金電極での ER 測定

ITO 電極系での測定に先立って、加藤は、VT を介した金ナノ粒子修飾多結晶金ディスク電極において、特異的な ER 応答を見出した[20]。その系について、ここで簡単に述べる。

修飾金電極の構造を、Fig. 5-1 に模式的に示す(スケールを正しくない)。金ナノ粒子固定化多結晶金ディスク電極(表面積 0.02 cm^2)は、以下の手順で作製した。金電極をアルミナ粉末の懸濁液を用いて鏡面研磨した後、1 mM VT + 0.1 M テトラエチルアンモニウムブロミド($\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$)のアセトニトリル溶液に 24 時間浸漬して VT 単分子膜修飾電極を作製した。続いて、吸着飽和するまで(典型的には 1.5 時間)電極を金コロイ

ド溶液(24 nM)に浸漬し、電極を水で良くリンスし、金ナノ粒子固定化 VT 単分子膜修飾金電極とした。VT 単分子膜上に固定化した金粒子の飽和量は、QCM 測定によって二次元最密充填粒子層のおおよそ 30%であることがわかった。

VT 単分子膜修飾金電極は、金粒子非存在下、一電子移動過程において、被覆量 $\Gamma = 4.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 、式量電位 $E^{0'} = -0.340 \text{ V}$ で V^{2+}/V^{*+} 対の酸化還元反応を示した(Fig. 5-2-a)。この電極の電気化学応答は、以前報告した結果と良く一致した[21]。また、 $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ の時のピークセパレーション ΔE_p 、およびピーク半値幅 $\Delta W_{1/2}$ は、各々 0 mV、150 mV であった。Fig. 5-2-b は、金粒子固定化後に測定した CV である。CV 応答から求めた式量電位は $E^{0'} = -0.345 \pm 0.010 \text{ V}$ であった。 $\Delta E_p = 0.5 \text{ mV}$ および $\Delta W_{1/2} = 155 \text{ mV}$ は、Fig. 5-2-a とほぼ同じであり、ビオロゲン部位の感じるポテンシャルが、金粒子上層の存在によって大きく影響を受けないことを示唆する。CV のピーク面積から見積もった VT の酸化還元に用いられた電荷量は、Fig. 5-2-b では Fig. 5-2-a のおおよそ 85% であり、他の数回の同じ測定では 90–95% であった。Fig. 5-2-b での -0.2 V よりもポジティブ電位での二重層電流は、Fig. 5-2-a よりも 2.5 倍大きく、固定化金粒子の表面が E の変化によって充放電していることを示唆する。

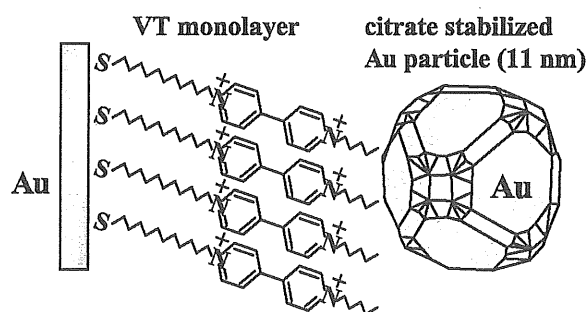


Fig. 5-1. Schematic depiction of the structures of the interfaces at Au disk electrode modified with a VT monolayer on which Au nanoparticles were immobilized. Presentations are not in correct scale. Counter anions of viologen moieties are omitted in these schemes.

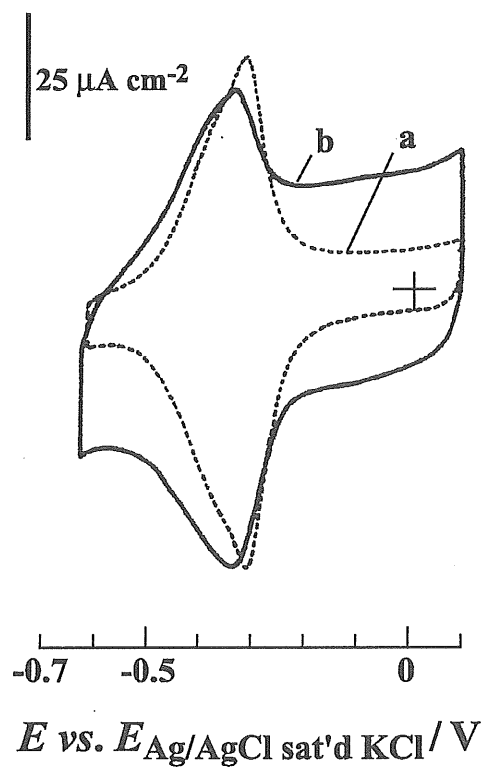


Fig. 5-2. Cyclic voltammograms at a sweep rate of 50 mV s^{-1} in 0.1 M KBr solution at 23°C . Trace a: Au electrode modified with a VT monolayer. Trace b: Au electrode modified with a VT monolayer on which Au nanoparticles were immobilized.

Fig. 5-3 に、 $f = 14 \text{ Hz}$ での三つの典型的な ER スペクトルを示す。

Fig. 5-3-a は、金粒子固定化後に $E_{dc} \gg E^0$ で測定した。この E_{dc} では、ビオロゲンは全て無色の酸化体(V^{2+})である。プラズモン吸収極大周辺(520 nm 付近)に上向きの ER バンドと、長波長領域に下向きのバンドを示した。このスペクトルは、 E_{dc} に対してよりネガティブ電位とポジティブ電位との間での、金粒子の差吸収スペクトルとして解釈される。上向きの ER プラズモン吸収バンドの出現は、 E をネガティブに動かすと吸収が強くなることを示唆する。この応答は、以前の論文で議論されているように[19]、また第3章で ITO 電極について述べたのと同様に、金粒子の電位に依存した充放電に由来する。ここでは、 E_{dc} がネガティブであるほど(ただし E^0 よりはネガティブでない)、ER スペクトルのプラズモンピーク極大の波長が短波長である。さらに、溶液相での $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の CV は、 $E^0 = -0.14 \text{ V}$ での $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の電気化学的に可逆な酸化還元波と、Fig. 5-2-b との単純和であった。この事実は、金粒子と金電極基板との間の良い電子コミュニケーションを示唆する。

Fig. 5-3-b は、金粒子固定化前に測定した E^0 での ER スペクトルであり、 V^{2+} と V^{++} との間の差吸収スペクトル(V^{++} の吸収スペクトルから V^{2+} のスペクトルを差し引いた)に相当する[21,23]。408 nm および 551 nm の ER バンドは、 V^{++} ダイマーの吸収による。

金粒子と V^{++} 部位との光吸収過程が独立して起こるならば、また、各々の ER スペクトルが差吸収スペクトルに相当するならば、固定化金粒子の存在下での E^0 周辺での ER スペクトルとして、Fig. 5-3-a および b のスペクトルの加重単純和が得られるものと予測できる。しかし驚くべきことに、 E^0 周辺での実験的 ER スペクトル(Fig. 5-3-c)は、上記の予測とは大きく異なった。特に、 V^{++} と金粒子との双方が吸収バンドを有する波長領域、例えば、490–580 nm の波長域では、Fig. 5-3-a および b は上向きのシグナルを示したのに対し、Fig. 5-3-c はバイポーラな構造を示した。一方、300–480 nm の波長域では、スペクトルは予測スペクトルに相当している。また、 E^0 での 1 kHz までの様々な f における ER スペクトル測定から、350–900 nm の波長域で ER シグナ

ルが常に単一成分であることがわかった。

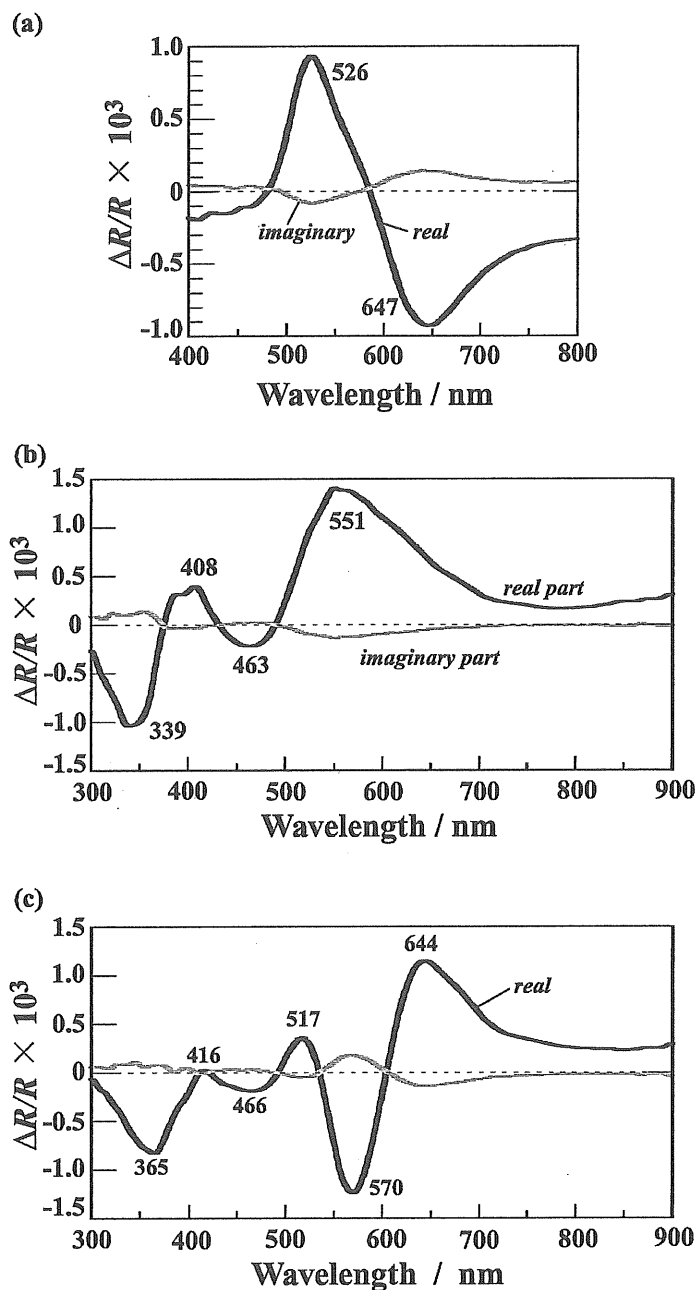


Fig. 5-3. Electroreflectance spectra measured at $f = 14$ Hz with non-polarized incident light at an incident angle of 45° in 0.1 M KBr solution. The thick line is the real part, while the thin line is the imaginary part. Peak wavelengths of real part spectra were typed in the figures. (a) VT-monolayer-modified Au electrode with immobilized Au nanoparticle at $E_{dc} = 0.100$ V and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}. (b) VT-monolayer-modified Au electrode before Au nanoparticle immobilization at $E_{dc} = -0.340$ V and $\Delta E_{ac} = 40$ mV_{rms}. (c) VT-monolayer-modified Au electrode with immobilized Au nanoparticles at $E_{dc} = -0.340$ V and $\Delta E_{ac} = 40$ mV_{rms}.

いくつかの波長での ER シグナルの電位依存性を、金粒子固定化後に測定した。カソード方向への線形電位掃引で得られた典型的な ER ボルタモグラム(ERV: 与えた ΔE_{ac} 、 f 、波長における、 E_{dc} の関数としての ER シグナルのプロット)を Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-4 の二つの波長(515 nm および 636 nm)は、ほぼ Fig. 5-3-c の上向きピークに対応し、もう一つ(576 nm)は下向きピークに対応する。 E^0 周辺において得られた ERV シグナルの符号および強度は、Fig. 5-3-c のスペクトルシグナルに一致した。ERV はビオロゲンの E^0 周辺にピークを示し、無色の V^{2+} から可視域に吸収をもつ V^{3+} へのビオロゲン部位の還元によって、吸収スペクトル変化が起こることを示唆している。

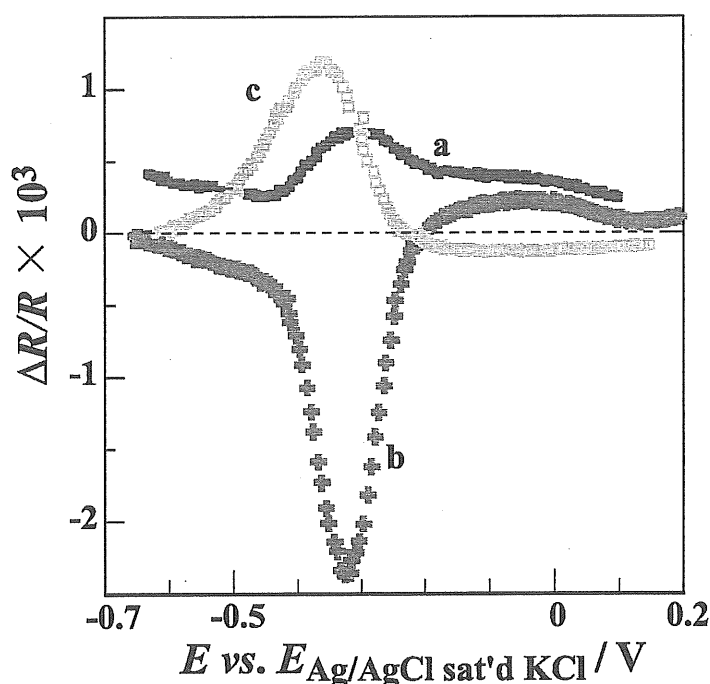


Fig. 5-4. Electroreflectance voltammograms at three different wavelengths of the incident light at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 40$ mV_{rms}. Potential sweep rate was -2 mV s⁻¹. Because the imaginary part always showed a factored mirror image of the real part with respect to the zero line, only the real part are shown herein. Wavelength: a, 515 nm; b, 576 nm; c, 636 nm.

5.3.2 金ナノ粒子固定化 MPSiO 膜修飾 ITO 電極での透過吸収測定

修飾 ITO 電極の構造を、Fig. 5-5 に模式的に示す。透過吸収測定は、界面の光吸収特性において、より直接的に金粒子と VT が共存する時のスペクトルに関する情報を与えるものと期待できる。

VT の吸収に先立って、様々な電位における、金ナノ粒子固定化 MPSiO 膜修飾 ITO 電極の吸収スペクトル、および PMTA スペクトルを測定した。様々な組み合わせの二つの定電位間での差吸収スペクトルは、PMTA スペクトルの実数成分と一致した。電極電位をネガティブ方向に変化させるに従って、ブルーシフトを伴ったよりシャープで強度の増大したプラズモン吸収ピークが、はっきりと観測され、5.3.1 で記述した金電極での電位依存反射スペクトルと一致した。

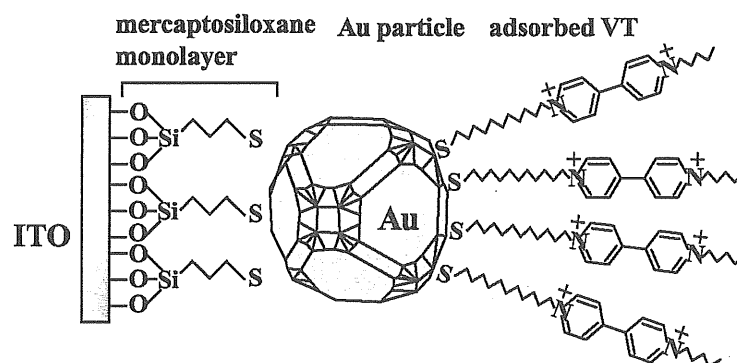


Fig. 5-5. Schematic depiction of the structures of the interfaces at an ITO electrode modified with mercaptopropylsiloxane (MPSiO) monolayer on which Au nanoparticles were immobilized and subsequently VT was adsorbed. Presentations are not in correct scale. Counter anions of viologen moieties are omitted in these schemes.

5.3.3 CV 測定

VT の吸着後、電極は、式量電位 $E^{0'} = -0.468 \pm 0.015$ V で V^{2+}/V^{+} 対の酸化還元反応を示した。典型的な CV を Fig. 5-6 に示す。ピーク電流は電位掃引速度に比例し、ボルタンメトリー応答が吸着した VT の酸化還元過程に由来することを裏付けている。

12 および 22 時間の浸漬によって吸着した電気化学的に活性な VT 量は、CV ピーク電荷より、各々 3.8 および $8.8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であると得られた。プラズモン吸収ピーク高さ(下記参照)から見積もった金粒子量を用いて、粒子上のビオロゲン分子数を各々 74 および 190 分子 粒子^{-1} と算出した。

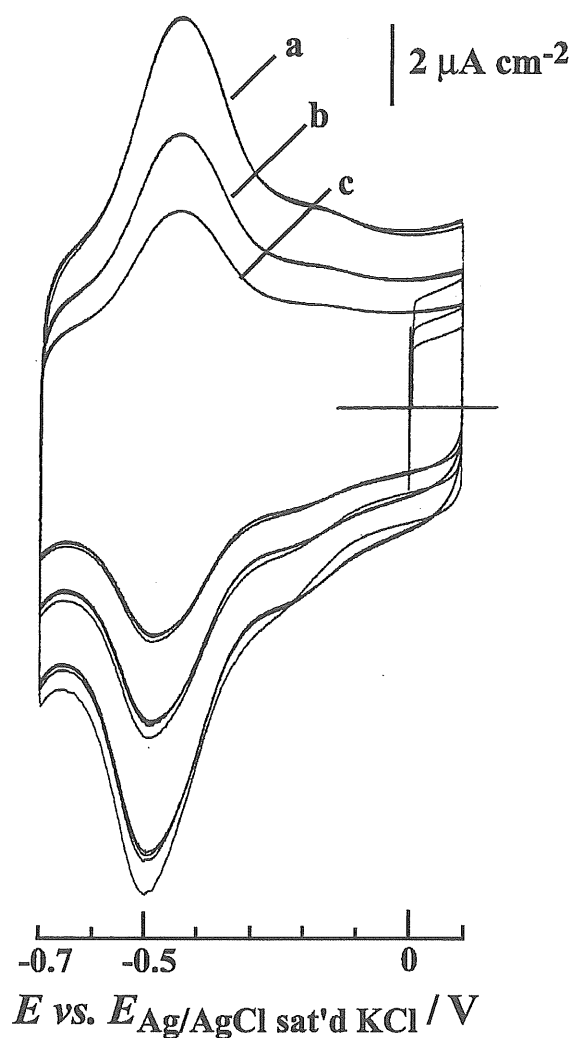


Fig. 5-6. Cyclic voltammogram in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for an ITO electrode modified with MPSiO monolayer on which Au nanoparticles were immobilized ($2.8 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$) and subsequently VT was adsorbed. Sweep rate: a, 100 mV s^{-1} ; b, 70 mV s^{-1} ; c, 50 mV s^{-1} .

VTの吸着前の電極を、VTの代わりにヘプチルビオロゲンのエタノール溶液や、アミノプロピルビオロゲンの水溶液のような、いくつかのビオロゲンの溶液に浸漬させることによって、表面膜内に化学的に結合していないビオロゲンが存在する実験を行った。リンス後、酸化還元波は観測されなかった。チオール基をもたないビオロゲンは、シロキサン層内に組み込まれない。ビオロゲンが裸のITO電極上に自己吸着できることが知られている[24]。ITO表面は完全にシロキサン層で被覆されているので、ITO表面に直接吸着したビオロゲンの酸化還元応答は観測されない。VTを用いたときには、ビオロゲン部位はAu-S結合によって金ナノ粒子のごく近傍に確実に存在する。

5.3.4 定電位透過吸収スペクトル測定

Fig. 5-7-a および b は、VTを修飾した金ナノ粒子固定化ITO電極における二つの異なる電位での、典型的な定常状態吸収スペクトルを示す。ビオロゲンが酸化体 V^{2+} である 0.0 V では、 λ_{\max} は 540 nm であった。プラズモンピーク吸光度、およびコロイド溶液から得た金粒子の吸光係数を用いて、金粒子量は、二次元最密充填粒子層のおおよそ 30% であると見積もることができた。なお、計算ではピークでの金粒子の吸光係数が溶液中での値と同一であると仮定した。0.0 V での測定で得た Fig. 5-7-a は、吸着によって λ_{\max} が 10 nm レッドシフトすることを除いては、VT 吸着前の吸収スペクトルとほぼ同じ形状である。このレッドシフトは、おそらく、チオール S の部分的電子吸引効果によるであろう。由来のわからない別のピークが、Fig. 5-7-a および b で 400 nm あたりに観測された。

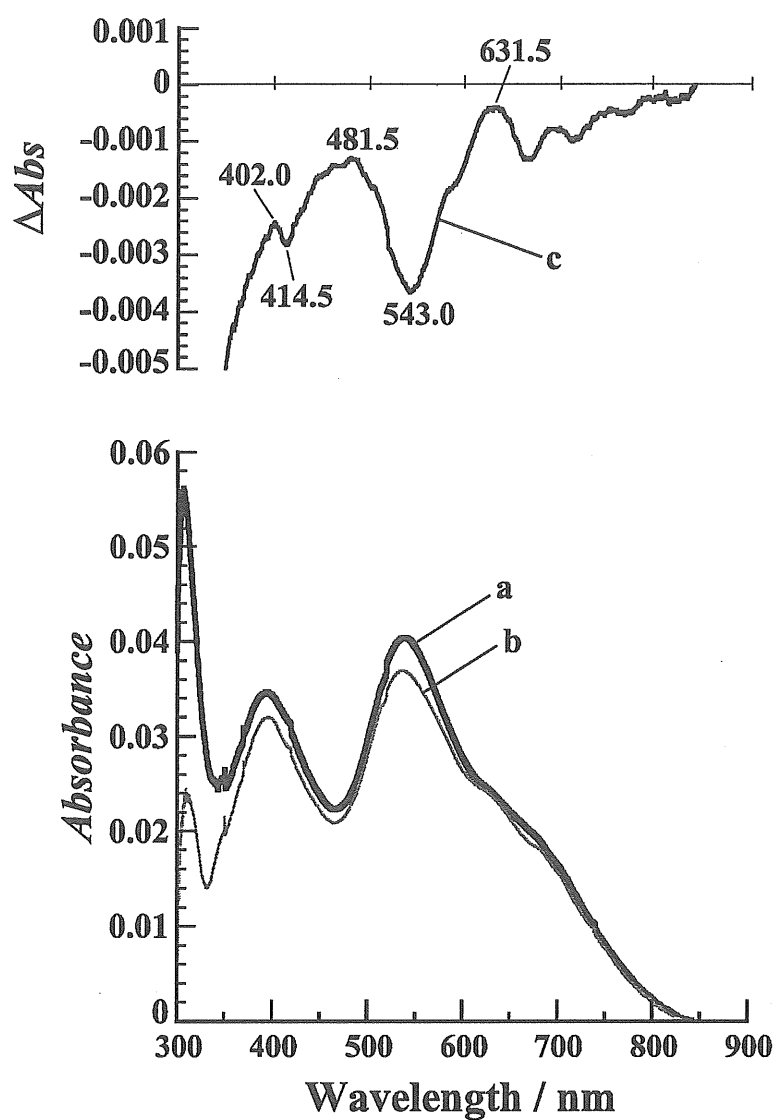


Fig. 5-7. Potential controlled steady absorption spectra (lines a and b) and difference absorption spectrum (line c) with perpendicular incident in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same ITO electrode as Fig. 5-6 (ca. 2.8×10^{11} particles cm^{-2} and 190 VT molecules particle^{-1}). Lines a and b were measured respectively at 0.0 V and -0.7 V. Subtraction of line a from b gave line c. Small stepwise noises in absorption spectra (for example, at 520 nm) are due to filter exchange in the spectrophotometer. It was confirmed that these noises never affect the difference absorption spectra.

VT の吸着によってプラズモン吸収バンドはレッドシフトしたが、一方、電位に依存したシフトの傾向および大きさは吸着前と同じであった(Fig. 5-7-a および b)。電位を 0.0 V から -0.45 V (\approx ビオロゲンの E^0) へ、つづいて -0.7 V (ここではビオロゲンは完全に V^{+} へ還元されている) へ変化させたとき、プラズモンバンドのブルーシフトを除いては、わずかなスペクトル変化が見られた。スペクトル変化を抽出するために、差吸収スペクトルを算出した。差スペクトル $Abs(-0.7\text{ V}) - Abs(0.0\text{ V})$ を、Fig. 5-7-c に示した(“Abs”は吸収スペクトルを意味する)。この差スペクトルは、ビオロゲンの酸化状態、すなわち V^{2+} と V^{+} との間の違いを反映していると予測された。短波長域で吸光度が単調に減少しているベースライン上に、上向きおよび下向き方向の小さいピークがあるのように見られた。このスペクトル構造は再現性があるが、一方、どれが本当のピークであるか否かを判断するのは難しい。例えば、630 nm 付近は上向きのピーク、540 nm 付近は下向きのピークであると判断できるが、400 nm 付近ではピークの方角は判断できない。

5.3.5 PMTA スペクトル測定

差吸収スペクトルを用いると、スペクトル変化のはっきりとした評価には、0.3 V 以上の電位差が必要である。その一方、PMTA スペクトルは、0.3 V よりもかなり小さくすることができ、おおよそ $2\sqrt{2}\Delta E_{ac}$ の電位範囲内でスペクトル変化を調べる能力がある。したがって、定電位スペクトルの差を考慮に入れて、スペクトルの電位依存性を正確に記述するために、より感度の良い PMTA を主に用いる。

Fig. 5-8 は、二つの異なる E_{dc} における、VT 吸着後の PMTA スペクトルを示す。 $E_{dc} = 0.0\text{ V}$ (Fig. 5-8-a) では、実数成分の上向きバンドが 477 nm に観測された。同時に、波長に敏感でない下向き ER 応答が、実数成分に関して全波長域に亘って見られる。400–700 nm の範囲で、差スペクトルは、プラズモンバンドのブルーシフトに対応しているであろう。

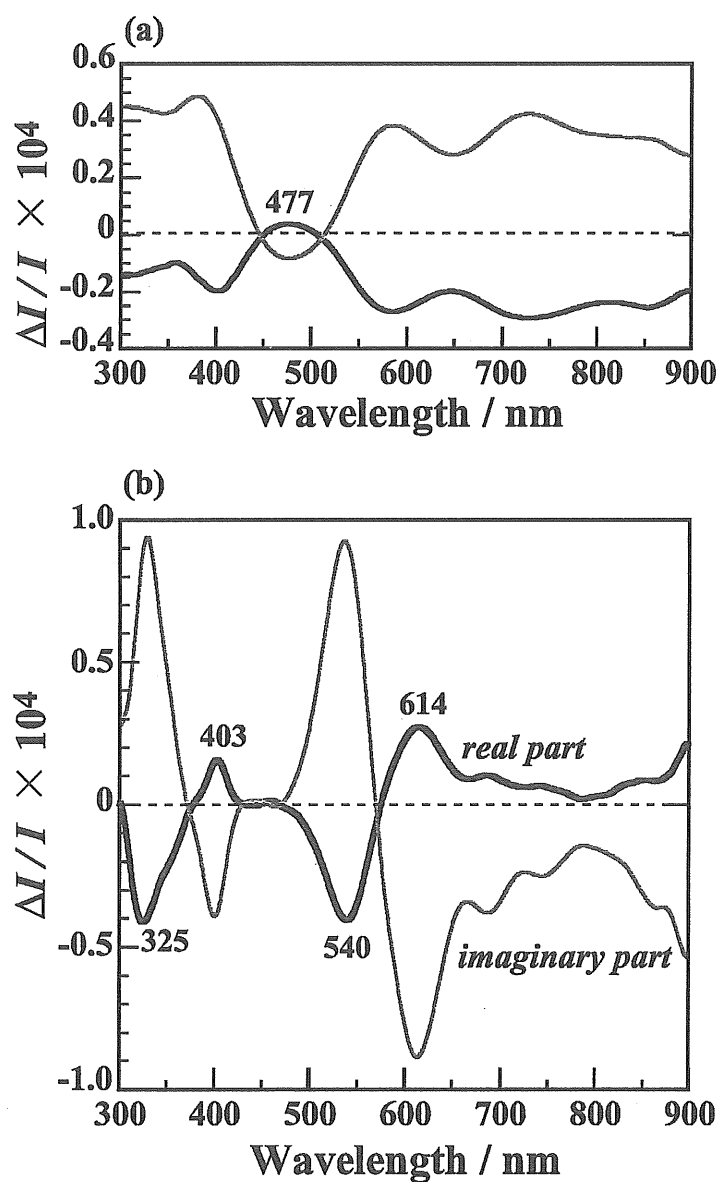


Fig. 5-8. Potential-modulated transmission-absorption (PMTA) spectra measured at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms} with perpendicular incident in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 5-6 and 7. Peak wavelengths of real part spectra were typed in the figures. Thick line is the real part, while thin line is the imaginary part. E_{dc} : a, 0.0 V; b, -0.452 V.

$-0.452\text{ V}(=E^0)$ では、614 nm および 403 nm の二つの上向きピークと同様に、325 nm および 540 nm の二つの下向きピークが、実数成分に観測された(Fig. 5-8-b)。三つのピーク(614 nm、540 nm、403 nm)は、Fig. 5-7-c の差吸収スペクトルのピークに対応した。Fig. 5-3-b をガイドとして用いると、ビオロゲンの酸化還元による PMTA シグナルは、500–650 nm 領域のブロードな下向きバンドを示すと予想できる。金ナノ粒子自身は、さらに 480 nm 付近に上向きバンドを示すであろう(Fig. 5-8-a)。したがって、実数成分の 460–560 nm の下向きバンド(Fig. 5-8-b)が、単純和の扱いによって説明できないことは、明らかである。614 nm の上向きバンドもまた、説明できない。金電極での ER 測定と一致して、Fig. 5-8-b の PMTA 応答は単一成分であることがわかった。 E^0 の近傍およびよりネガティブでの吸収スペクトルが、5.4 で述べるように、プラズモンと発色団の吸収との間の相互カップリングの結果であると推論することができ、金ナノ粒子と V^{+} 部位との間の強い相互作用の存在を示唆している。

5.3.6 PMTA ボルタモグラム測定

カソード方向への線形電位掃引下での典型的な PMTA ボルタモグラムを Fig. 5-9 に示す。Fig. 5-9-a の $\lambda = 530\text{ nm}$ は、ほぼ Fig. 5-8-b の下向きピークに対応し、Fig. 5-9-b の $\lambda = 614\text{ nm}$ は、Fig. 5-8-b の上向きピークに対応する。 E^0 周辺において得られた $\Delta I/I$ シグナルの符号および強度は、Fig. 5-8-c のスペクトルシグナルに一致した。PMTA ボルタモグラムはビオロゲンの E^0 周辺にベル型ピークを示し、無色の V^{2+} から可視域に吸収をもつ V^{+} へのビオロゲン部位の還元によって、吸収スペクトル変化が起こることを示唆している。

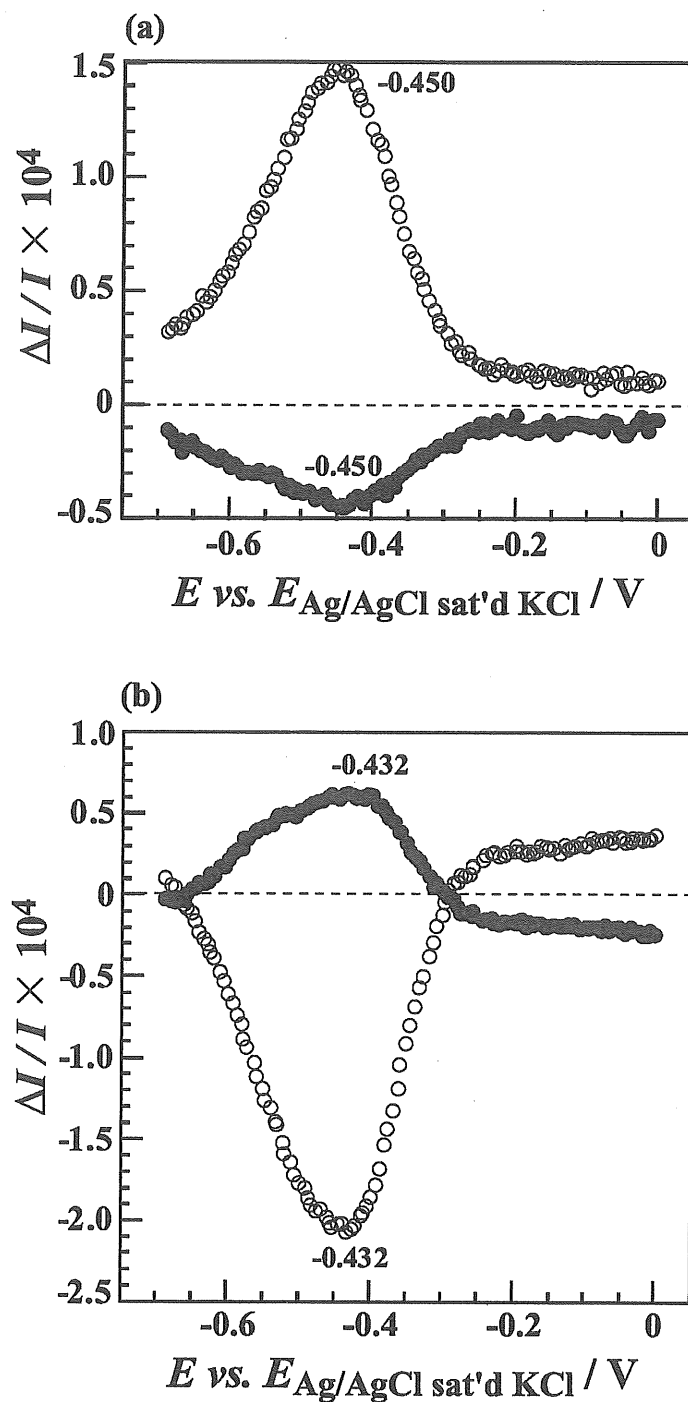


Fig. 5-9. PMTA voltammograms at two different wavelengths of the incident light at $f = 14 \text{ Hz}$ and $\Delta E_{\text{ac}} = 70 \text{ mV}_{\text{rms}}$ in 0.1 M phosphate buffer solution ($\text{pH } 7.0$) for the same modified ITO electrode as Figs. 5-6, 7 and 8. Potential sweep rate was -2 mV s^{-1} . Because the imaginary part always showed a factored mirror image of the real part with respect to the zero line, only the real part are shown herein. Wavelength: a, 530 nm ; b, 614 nm .

5.4 考察

金電極での ER スペクトル、ITO 電極での PMTA スペクトルと差吸収スペクトルのいずれも、金粒子とビオロゲン部位のスペクトルの単純和ではない。一般に、差反射スペクトルは、必ずしも原理的には差吸収スペクトル差と同じ曲線ではなく、反射率は吸光度の線形関数で表されるとは限らない。しかしながら、本系においては、ER 結果は、ER スペクトルが近似的に吸収差として見なすことができる[19]。さらに、電極修飾構造の違いにもかかわらず、ITO 電極での透過吸収スペクトルは、多結晶金ディスク電極での ER スペクトルと同一の特徴を示した。ITO 電極での結果は、直接に吸収差を示す。総合すると、金ナノ粒子およびビオロゲンラジカルカチオンの吸収は、互いに強くカップルしていると結論できる。この意味で、得られた特性を特異的なスペクトルと呼ぶ。上記の結果はまた、特異性が電極基板に依存しないことを示す。特異性は、ビオロゲン部位の金ナノ粒子への固定化が静電的(物理的)相互作用による時、および共有結合的(化学的)による時の両方で見られる。

ビオロゲン部位のごく近傍にある金粒子の吸収スペクトルに関するいくつかの報告があるが[25–29]、ビオロゲンを V^{+} に還元したときの吸収スペクトルは与えられていない。プラズモン励起下で、増強電場が金属ナノ粒子表面周囲に生み出されることが知られている。粒子近傍の増強電磁場は、理論上は定量化されており[3–6]、その分光シグナルへの効果は、SPR 配置での応答も含めて、表面増強ラマン分光に加えて、吸収[4,6–11]、蛍光[3,7,12,13]、近似場分光[14]が検討されている。さらに、STM チップ増強ラマン散乱が報告された[15]。しかしながら、本研究で得られたスペクトルは、電磁場効果によってのみでは説明できそうにない、なぜならば、金粒子近傍のビオロゲンのスペクトル構造が溶液のスペクトルとはかなり違うからである。

本研究で見出された特異的スペクトルを説明する定量的なシナリオを推測できないけれども、次の二つの仮説に基づいて可能な原因(由来)を議論することは意義があ

るであろう。

仮説 1. ビオロゲン部位の酸化還元過程および金粒子の充放電過程は、ちょうど互いにシンクロナイズしている。

実際、ER 応答は、単一成分として観測された。また、プラズモンバンドの大きなレッドシフト(50 nm 以上!)を伴った、酸化還元応答と符号を反転させた充放電応答との単純和としての ER および PMTA スペクトルを見ることも可能であろう。符号反転は、 E を少しネガティブへ動かしたときに、粒子がよりネガティブに帯電しているときのみ起こる。このことは、金ナノ粒子がビオロゲン部位に対する巨大な対アニオンとして振る舞う場合であろう。しかしながら、Fig. 5-3-a および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の酸化還元応答は、電極基板と金粒子との間の良い電子的コミュニケーションが起こっていることを明らかに示す。さらに、そのような符号反転は、ネガティブ微分容量を与えるはずだが、その徴候は CV では観測されなかった。その上、上述の大きなレッドシフトは、媒体誘電関数の大幅な変化と、粒子からの電子の放出の両方またはどちらか一方の現象なしでは説明できない[30]。よって、この仮説を否定されるであろう。

仮説 2. V^{++} 部位と金ナノ粒子との間の強い電子的カップリングは、吸収スペクトルを変化させる。

Gittins らは、最近、走査型トンネル分光法を用いた測定に基づいて V^{++} 部位と金ナノ粒子との間の電子的カップリングを報告した[31]。彼らは、 V^{2+} と金粒子間のよりも V^{++} と金粒子間の電子移動の速度の方が短い距離の関数として表した時の減衰定数を持つことを見出した。プラズモン励起光で照射したとき、ビオロゲンの LUMO と粒子との共鳴が起こるならば、新たな電子遷移を生み出すであろう。このメカニズムは、表面増強ラマン散乱分光法の化学メカニズムと同様であろう[32]。本研究系において、ラマン効果のうちの CT に似た新たな遷移が明らかに出現する。ER スペクトルおよび PMTA スペクトルの両方のシグナル成分特性は、この仮説に一致する。現在のところ、この仮説に対する確実な理論的裏付けをもっていないけれども、さらなる研究

における仮のガイドモデルとなりうる。

この特異性の一般性を追求することを試みるため、別の色素を用いて実験を行った。その結果、金電極ではメチレンブルーを用いた場合に、ITO 電極ではアントラキノンアミド誘導体を用いた場合において、粒子のスペクトルと色素のスペクトルとの単純和ではない応答が得られたが、詳細な検討は行っていない。

5.5 まとめ

この章では、金ナノ粒子近傍にビオロゲンチオールを配置した系において、ビオロゲン還元体が特異的な吸収スペクトルを示すことを記述した。ER および PMTA スペクトル測定において、ビオロゲンの酸化還元に伴う変化を高感度で検出した結果、金ナノ粒子のスペクトルとビオロゲン部位のスペクトルとの単純和とは異なるスペクトル波形が、金ナノ粒子のプラズモン吸収帯の近傍で観測された。定量的なスペクトル解釈には至っていないが、少なくともこの特異的な波形は、粒子近傍の光電磁場増強だけでは説明できない。ビオロゲン還元体と金ナノ粒子との電子的なカップリング、または表面増強ラマン散乱における化学効果に対応する CT 的な吸収が関与している可能性が指摘できる。この結果はまた、特異性が電極基板(金電極および ITO 電極)に依存しないことを示す。類似した特異的なスペクトルは、他の色素でも出現することがわかった。異常性の出現には、プラズモン吸収帯とのスペクトルの重なりが必要である可能性を示唆する結果が得られているが、条件の把握には、さらなる検討が必要である。

参考文献

- [1] 例えば、A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem*, **1**, 18 (2000) and references therein.
- [2] 例えば、A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000) and references therein.
- [3] D.-S. Wang, M. Kerker, *Phys. Rev. B*, **25**, 2433 (1982).
- [4] H. Kano, S. Kawata, *Appl. Opt.*, **33**, 5166 (1994).
- [5] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schaz, *J. Cluster Sci.*, **10**, 295 (1999).
- [6] A. A. Kolomenskii, P. D. Gershon, H. A. Schuessler, *Appl. Opt.*, **39**, 3314 (2000).
- [7] A. Leitner, M. E. Lippitsch, F. R. Aussenegg, In *Surface Studies with Lasers*; F. R. Aussenegg, M. E. Lippitsch, A. Leitner, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1983; p 90.
- [8] S. Wang, S. Boussaad, N. J. Tao, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3055 (2001).
- [9] N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, Y. Yonezawa, *Langmuir*, **17**, 578 (2001).
- [10] S. Linden, J. Kuhl, H. Giessen, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4688 (2001).
- [11] T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, M. Kawasaki, *Chem. Lett.*, **2001**, 402.
- [12] T. Liebermann, W. Knoll, P. Sluka, R. Herrmann, *Colloid Surf., A*, **169**, 337 (2000).
- [13] T. Liebermann, W. Knoll, *Colloid Surf., A*, **171**, 115 (2000).
- [14] S. Benrezzak, P. M. Adam, J. L. Bijeon, P. Royer, *Surf. Sci.*, **491**, 195 (2001).
- [15] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Electrochemistry (Tokyo)*, **68**, 942 (2000).
- [16] H. Xu, J. Aizpurva, M. Käll, P. Apell, *Phys. Rev. E*, **62**, 4318 (2000).
- [17] M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13119 (2004).
- [18] T. Sagara, *Recent Res. Dev. Phys. Chem.*, **2**, 159 (1998).
- [19] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).

- [20] T. Sagara, N. Kato, A. Toyota, N. Nakashima, *Langmuir*, **18**, 6995 (2002).
- [21] T. Sagara, H. Tsuruta, N. Nakashima, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 255 (2001).
- [22] A. Daron, E. Katz, I. Willner, *Langmuir*, **11**, 1313 (1995).
- [23] T. Sagara, H. Maeda, Y. Yuan, N. Nakashima, *Langmuir*, **15**, 3823 (1999).
- [24] Y. S. Obeng, A. Founta, A. J. Bard, *New J. Chem.*, **16**, 121 (1992).
- [25] D. I. Gittins, D. Bethell, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, *Adv. Mater.*, **11**, 737 (1999).
- [26] A. N. Shipway, I. Willner, *Chem. Commun.*, **2001**, 2035.
- [27] M. Lahav, T. Gabriel, A. N. Shipway, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 258 (1999).
- [28] M. Lahav, A. N. Shipway, I. Willner, M. B. Nielsen, J. F. Stoddart, *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 217 (2000).
- [29] M. Lahav, V. Heleg-Shabtai, J. Katz, E. Wasserman, I. Willner, H. Dürr, Y.-Z. Hu, S. H. Bossmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11480 (2000).
- [30] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, M. Gartz, *Phys. Status Solidi A*, **175**, 351 (1999).
- [31] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature (London)*, **408**, 67 (2000).
- [32] B. Pettinger, "In Adsorption of Molecules at Metal Electrodes", J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds., VCH Publishers, New York, 1992, p 285.

第6章 金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化した透明電極の透過分光測定と成長 溶液を用いた粒子成長

6.1 緒言

電極表面上に固定化した金属ナノ粒子は、特徴的な物性・機能を発現する。これまでに、電極表面に固定化された金属ナノ粒子が電位に依存して、充放電することにより、プラズモン吸収帯がシフトすることが、我々の研究で明らかになっている。機能性電極として用いるためには、粒子の動的挙動や動的マイクロ化学環境などを更に明らかにする必要がある。電極表面上に固定化した金属ナノ粒子がプラズモン励起光照射下にあるとき、粒子近傍に配置した色素の吸収スペクトルは、粒子の状態やマイクロ化学環境を反映すると推定できる。

銀および金ナノ粒子の近傍に色素分子が存在する系のスペクトルは、足し合わせ応答になるのか否か、いくつかの議論がなされてきた。第5章において、ITO 電極上の金ナノ粒子表面にビオロゲンチオールを修飾した系で、その酸化還元電位付近において、両者の応答の足し合わせではない特異的な応答を得た[1]。これは、金ナノ粒子-ビオロゲン還元体間の電子的カップリングを反映したスペクトル変化である可能性がある。Shipway らは、ITO 電極上に金ナノ粒子とビオロゲンを含む金属錯体の交互積層膜を修飾した系で、金属錯体部位由来の応答と金粒子のプラズモン吸収との足し合わせ応答を得た[2]。また電極系以外では、二又らは、銀二粒子の接合部にごく少量のローダミン 6G 分子を吸着した系で、銀ナノ粒子のプラズモン散乱ピークの強度変化および波長シフトと同時に、付加的なピークが観測されることを見出した[3]。これは、近接している銀粒子の局在表面プラズモンと色素分子との電磁的カップリングによると解釈されている。また、朝日らは、シアニン色素溶液中で単一金ナノ粒子の散乱スペクトルを観測したところ、プラズモン散乱スペクトルにディップが観測された

[4]。これは、シアニン色素 J 会合体による光損失に起因した散乱光の減少であると解釈されている。この結果は、表面プラズモン共鳴増強電場あるいはプラズモンとの電子的な相互作用により、J 会合体の吸収スペクトルが変化したことを示唆している。

そこで、本章に記述した実験では、有機単分子膜および色素分子を介して金ナノ粒子と色素分子を共固定化した ITO 電極表面のスペクトル特性を明らかにすること、および、金ナノ粒子層と電極間にはさまれているビオロゲンの応答に対する金ナノ粒子固定化量と粒子の成長の影響を明らかにすることを目的とした。

メルカプトシロキサン膜修飾した ITO 電極もしくはガラス基板上に固定化した金ナノ粒子を種として、塩化金酸を含む成長溶液中に種粒子固定化基板を浸漬することによって、粒子を成長させる手法がいくつか報告されている[5-7]。また、小山らは、水溶液中における金ナノロッドの合成法として発展してきた種核粒子成長法[8,9]を応用し、ITO 電極上に直接物理吸着させたクエン酸保護金種粒子(直径 4 nm 程度)を、成長溶液の組成の選択によって球形[5,6]や、三角形もしくは六角形のプレート状[10,11]に成長させることができると報告した。メルカプトシロキサン膜修飾 ITO 電極では、チオール基との相互作用によってややフラットでアモルファスな 70-90 nm の金ナノ粒子の成長が観測されたのに対し、メルカプトシロキサン膜を用いず直接 ITO 電極上で成長させた場合には、結晶質形の 50-70 nm の球形金ナノ粒子と金ナノロッドが観測された[5,6]。

また、第3章においてシロキサン膜上の金ナノ粒子と ITO 電極間の電子移動コミュニケーションが良好であることが示され、粒子は常に電極と等電位になるように充放電していることがわかった。そこで、次の問いが生じる：“金ナノ粒子層と電極間にビオロゲン分子が存在する場合、ビオロゲン分子にはどのように電場がかかっているのだろうか？” “ビオロゲンの分光電気化学応答は、粒子固定化量に影響を受けないのであろうか？” 金ナノ粒子層と電極間の電気二重層については興味深いが、これまでに議論されたことはない。また、粒子固定化量と近傍色素分子の分光電気化学応答

について、系統立てて実験的に示された例もない。

この章では、ITO 電極表面へアミド結合を介して導入したビオロゲン膜上に、固定化量を制御して金ナノ粒子を固定化し、*in situ* での紫外・可視透過分光測定を定電位および、交流電位変調下で行った。金ナノ粒子を固定化する下地層としては、二種のカルボン酸ビオロゲンを用いた。また、電極上の金ナノ粒子被覆率の制御法の一つとして、膜上に固定化した粒子を成長させることができる既存の手法を用い、この粒子成長法によって被覆率を増大できると期待して実験を行った。

6.2 実験

6.2.1 化合物

塩化金酸(III)四水和物(和光)、クエン酸三ナトリウム二水和物(関東)、4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane (GELEST)、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride (EDC) (同仁)、硝酸カリウム KNO_3 (和光)、dipotassium hydrogen phosphate K_2HPO_4 (キシダ)、potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 (キシダ)、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) (和光)、L-アスコルビン酸 (和光)、水酸化ナトリウム NaOH (石津)は市販特級試薬をそのまま使用した。二種のビオロゲン分子、1-Heptyl-1'-*n*-octanoic acid-4,4'-bipyridinium dibromide (V-C₇)、および 1,1'-di-*n*-octanoic acid-4,4'-bipyridinium dibromide (V-COOH)は、以前の研究で合成した[12]。簡単に述べると、8-bromooctanoic acid (Aldrich)を、各々1-heptyl-4-(4-pyridyl)-pyridinium bromide (Aldrich)、もしくは、昇華法によって精製した 4,4'-bipyridine (TCI)と混合して合成した。試薬調製用の水は、Elix-5 キットと連結した Milli-Q Plus 超純水システム(Millipore)を用いて溶液抵抗 18 MΩ cm 以上とした純水を使用した。

6.2.2 金ナノ粒子の調製

クエン酸保護金ナノ粒子(TEM 直径, 11.5 ± 1.1 nm; コロイド溶液のプラズモン吸収極大, $\lambda_{\max} = 520.0$ nm)は、第3章 3.2.1 と同様に、クエン酸三ナトリウムによるテトラクロロ金酸イオン AuCl_4^- の水相還元によって調製した[13]。

6.2.3 修飾 ITO 電極の作製

表面積 $1.51\text{--}1.65$ cm² の ITO 電極(表面抵抗, 6.2 Ω/sq, Kuramoto Seisakusho CO., LTD. より購入)は、1% NewVista #50 (INUI)中に浸漬し3分間の超音波処理、多量の水、引き続きエタノールでのリンスによって洗浄した。次いで、電極を 0.1 M 4-(triethoxysilyl)-1-aminobutane のエタノール溶液に $15\text{--}40$ 分間浸漬し、アミン末端シロキサン(ABSiO)単分子膜修飾電極を作製した。エタノール、引き続き水でよくリンスした後、 0.15 g の EDC、 0.15 g の KNO_3 、 $1.66\text{--}2.00 \times 10^{-5}$ mol の片末端(V-C₇)もしくは両末端カルボン酸ビオロゲン(V-COOH)を含む 10 mL の 5 mM リン酸緩衝液(pH 7.0) (K_2HPO_4 と KH_2PO_4 とから調製)中に Ar ガス脱気下室温で $1\text{--}5$ 時間浸漬した。Finklea らの手順[14]を参考にしたこの手法によって、カルボキシルビオロゲンと ITO 電極上のアミン末端 SAM との間にアミド結合を形成させる。水でよくリンスした後、このビオロゲン修飾電極を金コロイド溶液(24 nM 金粒子ゾル)に $5\text{--}15$ 分間浸漬した。水でリンスした後、ガラス裏面に吸着した金ナノ粒子を完全に拭き取った。

電極上の固定化された粒子を種として粒子を成長させる手順は、論文[5,6]を参考に、次のように行った。まず、上記と同様の手順で作製した V-C₇ 修飾電極を金コロイド溶液(24 nM 金粒子ゾル)に 5 分間浸漬した。水でリンスした後、ガラス裏面に吸着した金ナノ粒子を完全に拭き取った。この金ナノ粒子固定化電極を成長溶液に浸漬し、 35°C の恒温槽中で攪拌下 15 時間浸漬した。ここでの成長溶液とは、 9 mL の 0.1 M CTAB 水溶液、 0.25 mL の 0.01 M HAuCl_4 水溶液、 0.05 mL の 0.1 M L-アスコルビン酸水溶液、 0.05 mL の 0.1 M NaOH 水溶液を混合したものである。水でリンスした後、

ガラス裏面を拭き取った。

6.2.4 電気化学測定

全ての電気化学測定で用いた支持電解質溶液は、特に記載しない限り、カリウム塩から調製した pH 7.0 の 0.1 M リン酸緩衝液(Pi)であった。全ての電気化学測定は、Ag/AgCl(飽和 KCl)参照極とコイル状金線対極を用いて、Ar(>99.998%)雰囲気下 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ でおこなった。全ての電位は、この参照極の平衡電位を基準にして記述する。

6.2.5 分光化学測定

直径60 mmの積分球(ISN-470, Hitachi)を備えたUV-Vis分光器(U-3000, Hitachi)を、透過吸収スペクトルを測定するのに用いた。修飾ITO電極は、光路長10 mmの石英キューベット内に垂直に挿入した。電極表面は、入射角に対して垂直である。キューベットは、支持電解質水溶液で満たし、光路を妨げないように参照極および対極を配置した。

PMTAスペクトル測定では、上記に記したような石英キューベットを、単色光がITO電極に垂直に照射されるように、自家製ER装置の光学部にセットした。PMTA測定で用いた電位変調は、次のように記述される。

$$E = E_{\text{dc}} + E_{\text{ac}} = E_{\text{dc}} + \Delta E_{\text{ac}} \text{Re}[\exp(j\omega t)] \quad (1)$$

ここで、 E_{dc} および E_{ac} は、各々直流電位と交流電位であり、 ΔE_{ac} は電位変調振幅、 $j = \sqrt{-1}$ 、 $\omega = 2\pi f$ 、 f は変調周波数、 t は時間である。PMTA測定で用いた機器および手順は、第2章で記述した。透過光は、光電子倍增管に集めた。 E_{ac} に応答した透過光強度に相当する光電子倍增管からのシグナルは、ロックイン増幅によって位相に感度良く検出され、交流透過光強度 ΔI の実数成分(E_{ac} に対して同相の成分)および虚数成分(90° 位相の遅れた成分)の両方が得られる。同時に、光電子倍增管からのシグナルはA/D変換器に

よってモニターし、時間平均して透過光の直流強度 I_{dc} が得られる。 I_{dc} によって規格化された実数および虚数の両成分は、PMTAシグナルとして定義され、 $\Delta I/I$ と表される。以前の論文で詳しく述べたように、 $\Delta I/I$ の実数成分のスペクトルは、変調範囲でのよりネガティブな電位での吸収スペクトルからよりポジティブな電位でのスペクトルを引き算した差吸収スペクトルに相当する[1]。

6.3 結果および考察

6.3.1 アミド結合を介して導入した末端メチル基ビオロゲン(V-C₇)修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極系

アミド結合でビオロゲンを導入し、末端にメチル基を有する修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極(ITO/OSiC₄NHCO-C₇-V-C₇/Au (V-C₇))の構造を、Fig. 6-1 に模式的に示す(スケールは正しくない)。金ナノ粒子は、ビオロゲン膜のポジティブな電荷とネガティブに帯電している粒子間の静電相互作用と、未反応の末端アミン基との相互作用の両方またはどちらか一方によって修飾電極上に固定化されているものと考えられる。

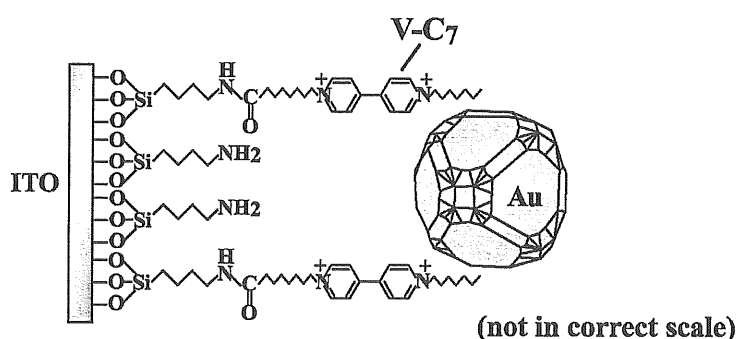


Fig. 6-1 Schematic model for the surface of the methyl-terminated viologen, V-C₇, attached to pre-assembled aminobutylsiloxane monolayer-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (presentation not in correct scale). V-C₇ was linked between another terminal COOH of viologen and NH₂ of pre-assembled monolayer.

ビオロゲン修飾電極の金コロイド溶液中への浸漬時間の増加に伴って、定電位 0.0 V での吸収スペクトル(Fig. 6-2-A, a から b, c, d)に見られるように、吸光度が増大した。プラズモン吸収ピーク高さ(A_{\max})の、金コロイド溶液中への浸漬時間依存性を、Fig. 6-2-B に示す。本系での浸漬時間範囲内(~15 分)では、 A_{\max} は浸漬時間に対してほぼ直線的に増大した。修飾膜上に固定化された粒子量は、各々のプラズモン吸収ピーク強度より、二次元最密充填の 20~59%に相当することがわかり、粒子固定化量の増加が確認された。また、長波長域の吸収ピーク波形から、吸光度の著しい上昇もしくは新たな吸収ピークの出現がないことより、著しい粒子の凝集がないことがわかった。

V-C₇ 膜修飾 ITO 電極は、金粒子非存在下において、被覆量 $\Gamma = 6.69 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ (at $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$)、式量電位 $E^0 = -0.470 \text{ V}$ で一対の可逆性の良い V^{2+}/V^{+} 対の酸化還元反応を示した(Fig. 6-3-a)。被覆量(Γ)は、一電子移動過程において、CV のピークのファラデー電流を積分し、電極面積で割ることによって得た。この電極での被覆量は、第 5 章で示した多結晶金ディスク電極上の VT 単分子層最大被覆量約 17%に相当し、密にビオロゲンが固定化されていないことがわかった。これは、未反応の末端アミン基が多く残っており、ビオロゲン分子膜を末端アミン膜で希釈した膜(混合膜)に相当すると考えられる。このことから、ビオロゲンのダイマー化が起こりにくいと予想される。また、 $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ の時のピークセパレーション ΔE_p 、ピーク半値幅 $\Delta W_{1/2}$ 、0.0 V での二重層電流値から求めた二重層容量値 C_d は、各々 33 mV、130 mV、 $11.8 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ であった。

Fig. 6-3-b, c, d は、金粒子固定化後に測定した CV である。 $(\Gamma, \Delta E_p, \Delta W_{1/2}, C_d)$ の値のセットは、Fig. 6-3-b で $(3.70 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}, 37 \text{ mV}, 130 \text{ mV}, 27.0 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})$ 、Fig. 6-3-c で $(1.09 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}, 13 \text{ mV}, 125 \text{ mV}, 42.9 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})$ であった。Fig. 6-3-d では、 $C_d = 61.5 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ であった。Fig. 6-3-b, c のピークセパレーションおよび半値幅は、金粒子固定化前の Fig. 6-3-a とほぼ同じであるが、粒子固定化量が増えるにしたがってビオロゲン反応量が見かけ上減少し、Fig. 6-3-d では、ビオロゲンの酸化還元ピークが明確

に観測されなかった。このことは、ビオロゲン部位の感じるポテンシャルが、金粒子上層の存在によって大きく影響を受けていることを示唆する。また、粒子固定化量が増えるにしたがって、粒子の充放電に対応する二重層電流の増大が見られ、 C_d は A_{\max} に対してほぼ直線的に増大した。

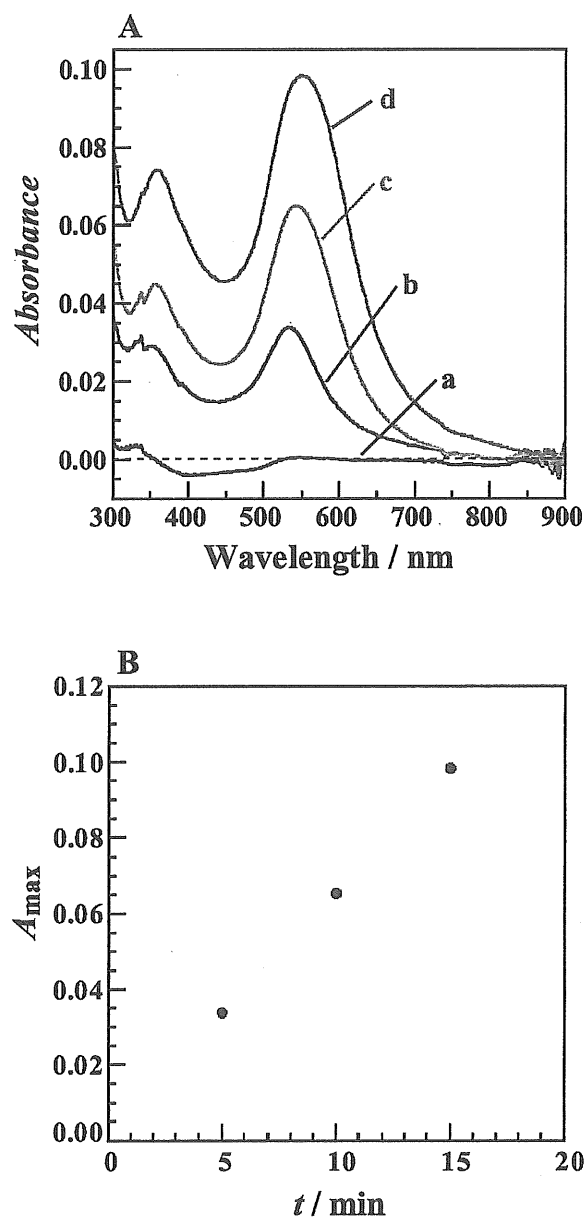


Fig. 6-2. Typical absorption spectrum in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for a V-C₇ modified ITO electrode without (a) and with three different amount of immobilized Au nanoparticles (b-d) at 0.0 V (part A) and plot of plasmon absorption peak height (A_{\max}) against immersion time (t) (part B). In part A, the immobilization amount were 2.0×10^{11} particles cm^{-2} (b), 3.8×10^{11} particles cm^{-2} (c), and 5.7×10^{11} particles cm^{-2} (d).

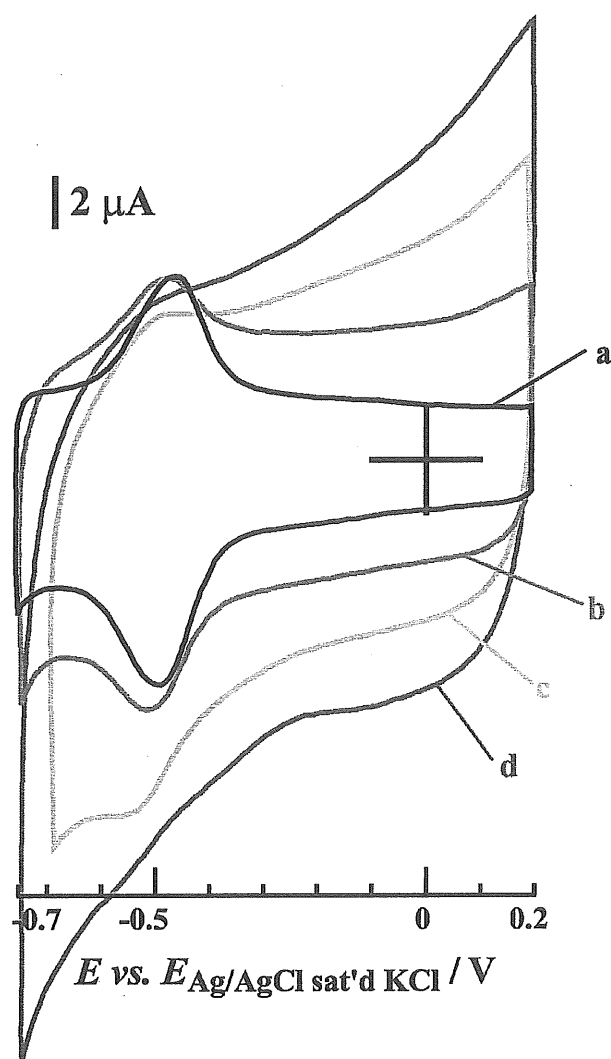


Fig. 6-3. Cyclic voltammogram at a sweep rate of 100 mV s^{-1} in 0.1 M phosphate buffer solution ($\text{pH } 7.0$) for the same modified ITO electrode as Fig. 6-2 without (a) and with Au nanoparticles (b–d). The immobilization amount were $2.0 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ (b), $3.7 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ (c), and $5.7 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ (d).

Fig. 6-4-a, b, c は、 $\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{rms}$ 、 $f = 14 \text{ Hz}$ での三つの典型的な PMTA スペクトルを示す。ここでの PMTA スペクトルは、金ナノ粒子なしの系(a)、および粒子ありの系(b, c)における、ビオロゲンの酸化還元が起こらない電位($E_{dc} = 0.0 \text{ V}$)(b)、および酸化還元が起こる電位($E_{dc} = -0.470 \text{ V}$)(a, c)での、入射光の波長の関数としての PMTA シグナルのプロットである。

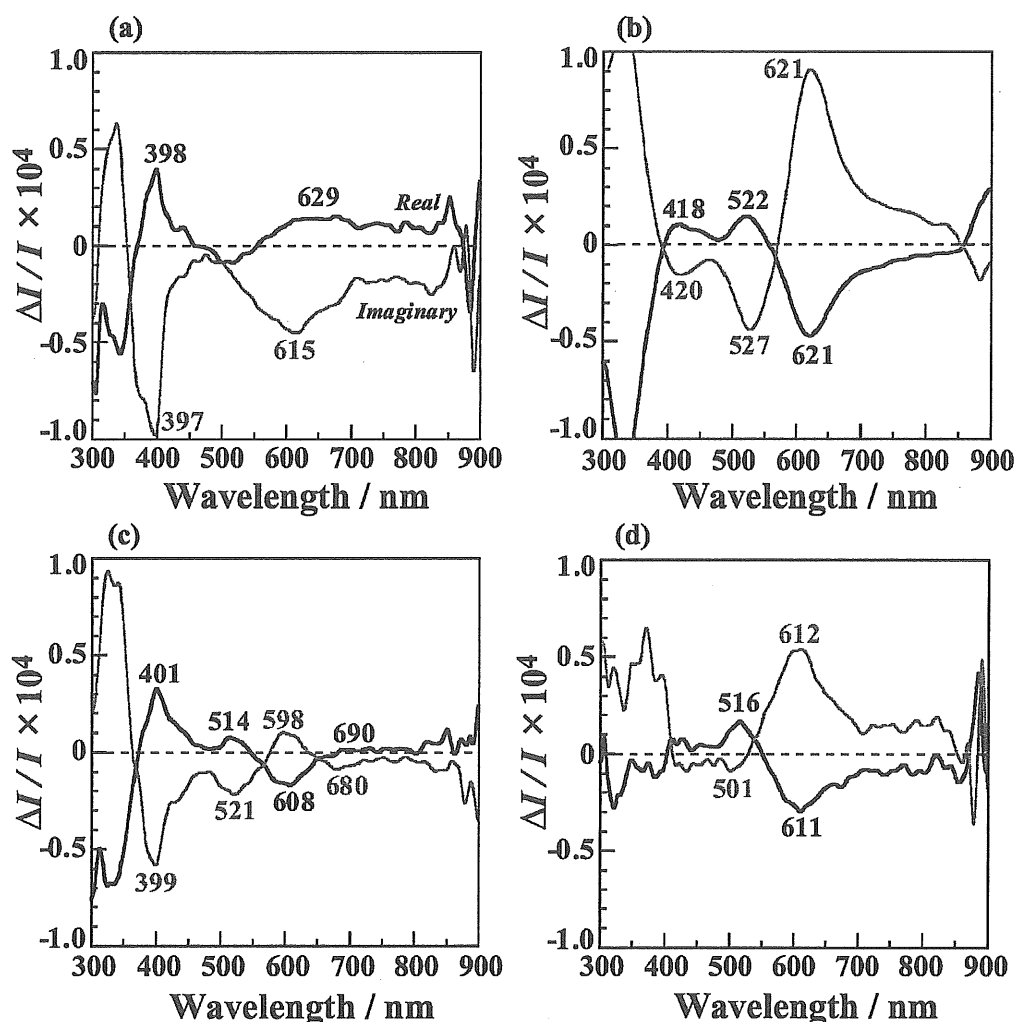


Fig. 6-4. PMTA spectra (a–c) and difference PMTA spectrum (d) with perpendicular incident in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-2 and 3. PMTA spectra measured at $f = 14 \text{ Hz}$ and $\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{rms}$. (a) without Au nanoparticles at $E_{dc} = -0.470 \text{ V}$, (b) with an immobilization amount of $3.7 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ at $E_{dc} = 0.0 \text{ V}$, (c) with an immobilization amount of $3.7 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ at $E_{dc} = -0.470 \text{ V}$. Subtraction of line a from c gave line d. Peak wavelengths of spectra were typed in the figures. Thick line is the real part, while thin line is the imaginary part.

Fig. 6-4-a は、金粒子固定化前に測定した E^0 での PMTA スペクトルであり、 V^{2+} と V^{3+} との間の差吸収スペクトル(V^{3+} の吸収スペクトルから V^{2+} の吸収スペクトルを差し引いた)に相当する。PMTA スペクトルの 400 nm および 620 nm 付近のバンドは、 V^{3+} モノマーの存在比が大きいときの吸収を示している。この PMTA スペクトルと比較するために、溶液中での V-C₇ ビオロゲン酸化体および還元体の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(Fig. 6-5)。46.6 μ M V-C₇ のリン酸緩衝液(pH 7.0)の UV-Vis 吸収スペクトル(a, V^{2+} : 無色)を測定し、このセルにごく微量のジチオナイトを加えてセル内を均一にした後 UV-Vis 吸収スペクトル(b, V^{3+} : 青色)を測定した。ジチオナイトがセル上部から粉雪のように落ちていくところが青色に変色していく様子が観測され、沈殿は見られなかった。 V^{3+} の吸収スペクトルは、386.5 nm、397.0 nm に鋭いダブルピーク、および 602.5 nm にピークを示し、 V^{3+} モノマーに特有の吸収であった。また、Fig. 6-4-a の PMTA スペクトル波形は、金電極上に固定化したビオロゲンチオール単分子膜での ER 応答とほぼ一致した[15,16]。よって、PMTA スペクトルでも、ER スペクトルと同

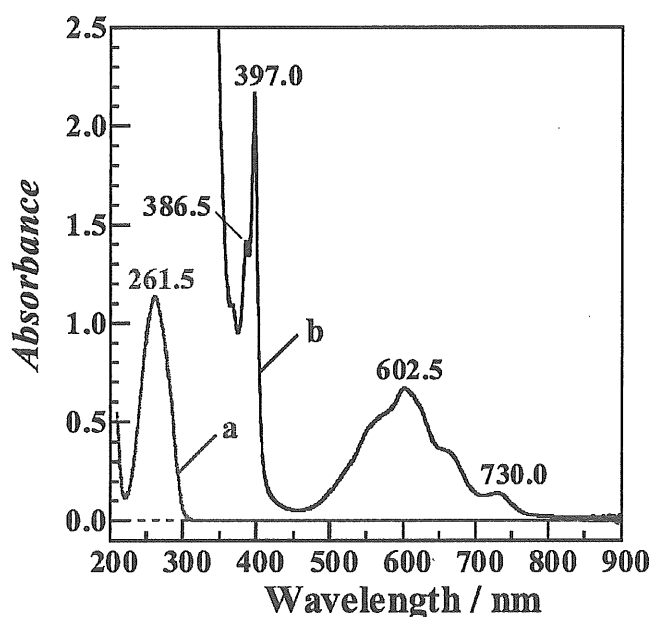


Fig. 6-5. Typical absorption spectrum of 46.6 μ M V-C₇ + 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) at two different oxidation forms before (a) and after addition of an extremely small amount of dithionite (b).

様にビオロゲンの酸化状態を反映しているものと仮定し、ER 応答強度よりモノマー存在比 f_m を算出する式[17]を変形した式(2)から、モノマー存在比の概算値を求めた。

$$f_m = \left(\frac{ER_{603}}{ER_{552}} - 0.59 \right) / 0.98 \approx \left(\frac{PMTA_{603}}{PMTA_{552}} - 0.59 \right) / 0.98 \quad (2)$$

Fig. 6-4-a の虚数成分の 603 nm、552 nm の PMTA 応答強度より f_m を概算すると、約 88% がモノマーとして存在するとわかった。おそらく、ビオロゲンが密に固定化されていないためにダイマー化しにくく、モノマーの存在比が大きいと考えられる。また、金ナノ粒子固定化前の V-C₇ 膜修飾 ITO 電極の定電位 UV-Vis 差吸収スペクトル $Abs(-0.7 \text{ V}) - Abs(0.0 \text{ V})$ 、すなわちビオロゲン一電子還元体(V^{*+})の吸収スペクトルから酸化体(V^{2+})のスペクトルを引き算したスペクトルからも、ノイズは大きいですが、400 nm、600 nm 付近に V^{*+} に由来するピークが得られた(データは示していない)。

Fig. 6-4-b は、金粒子固定化後に $E_{dc} \gg E^0$ で測定した。この E_{dc} では、ビオロゲンは全て無色の酸化体(V^{2+})である。プラズモン吸収極大周辺(520 nm 付近)に上向きの PMTA バンドと、長波長領域に下向きの PMTA バンド(621 nm)を示した。このスペクトルは、 E_{dc} に対してよりネガティブ電位とポジティブ電位との間での、金粒子の差吸収スペクトルとして解釈される。上向きの PMTA プラズモン吸収バンドの出現は、 E をネガティブに動かすと吸収が強くなることを示唆する。この応答は、第3章中で議論したように、金粒子の電位に依存した充放電に由来する。ここでは、 E_{dc} がネガティブであればあるほど(ただし E^0 よりはネガティブでない)、PMTA スペクトルのプラズモンピーク極大の波長が短波長である。

金粒子固定化後の E^0 での PMTA スペクトルを Fig. 6-4-c に示す。この E_{dc} では、プラズモン吸収極大の 520 nm 付近の上向きの PMTA バンドと、600 nm 付近の下向きの PMTA バンドに加えて、 V^{*+} 由来の 400 nm 付近のバンドを示した。すなわち、金粒子

の充放電応答と、ビオロゲンの酸化還元による応答の足し合わせ波形を与えた。これは、第5章で観測された“金粒子の応答とビオロゲンの酸化還元応答の単純和とは異なる特異的な応答”とは一致していない。

また、Fig. 6-4-c の PMTA スペクトルから、Fig. 6-4-a の PMTA スペクトルを引き算した金ナノ粒子有無による差 PMTA スペクトルを、Fig. 6-4-d に示す。得られた波形は、粒子の充放電応答成分であることが、450–650 nm のプラズモン吸収波長領域でのバイポーラなスペクトル構造からわかった。このことは、Fig. 6-4-c の PMTA スペクトルが、粒子の応答とビオロゲンの酸化還元応答の足し合わせ応答であることを支持する。さらに、粒子固定化量の増大によって、抽出される充放電応答成分が大きくなったことから、足し合わせ応答は支持される。粒子固定化量の増大にしたがって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまいビオロゲンの酸化還元応答が露わに反映されなかったが、PMTA スペクトルでは、応答強度の大幅な減衰はなく V^{*+} シグナルとして明瞭に観測できた。

いくつかの波長での PMTA シグナルの電位依存性を、金ナノ粒子固定化前後で測定した(Fig. 6-6)。カソード方向への線形電位掃引下での典型的な PMTA ボルタモグラム ($\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{rms}$, $f = 14 \text{ Hz}$, $v = -3 \text{ mV s}^{-1}$)を、金ナノ粒子固定化前後において Fig. 6-6 の a から d に示す。金ナノ粒子の有無のよらずに、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ では、 -0.5 V 付近にピークを有するボルタモグラムが得られた。これは、Fig. 6-3 の CV で求めた E^0 に対応する。ただし、粒子固定化量が増大するにしたがって(Fig. 6-6, b から c, d)、ピーク強度が減少した。また、金ナノ粒子固定化量が多いときには(Fig. 6-6-d)、ボルタモグラムの $-0.2 \text{ V} \sim 0.1 \text{ V}$ 範囲において、粒子の充放電に対応する PMTA 強度の増大が見られた。

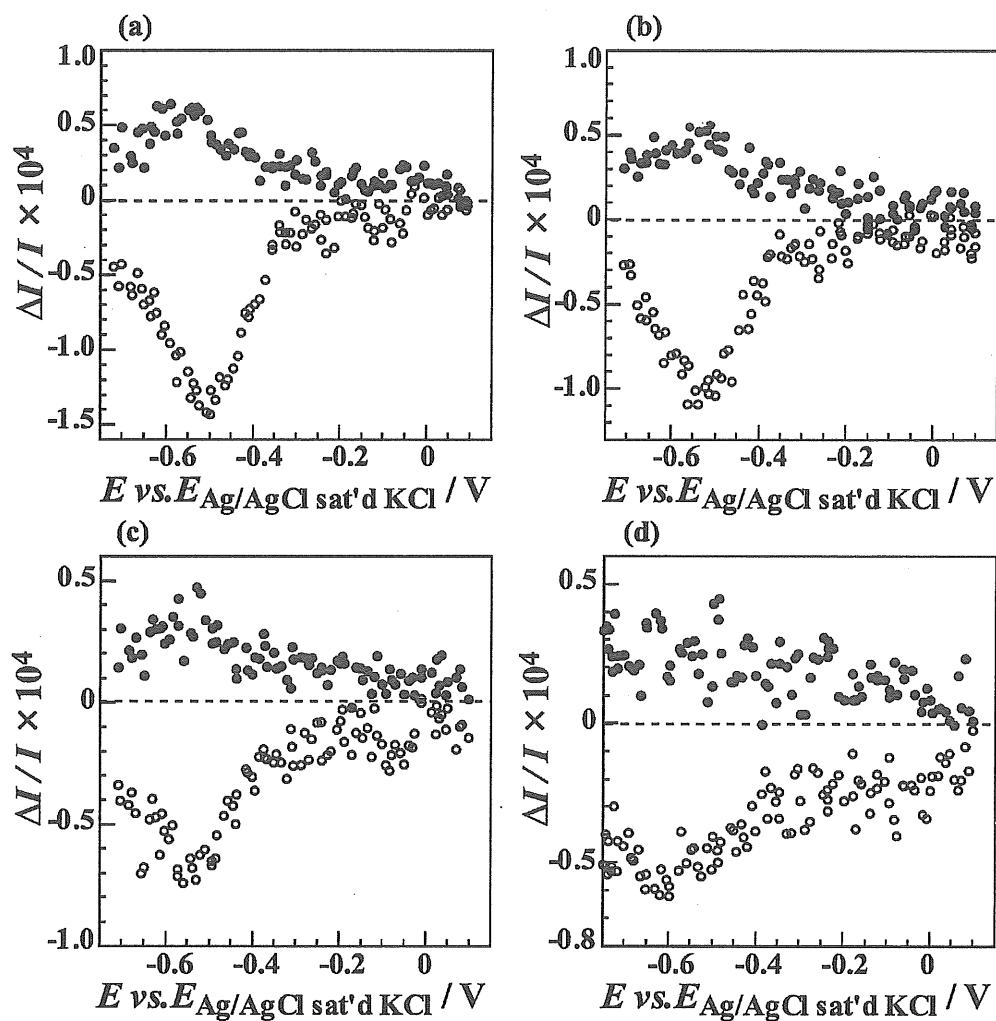


Fig. 6-6. PMTA voltammograms at 400 nm of the incident light at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-2 to 4 without (a) and with Au nanoparticles (b-d). Potential sweep rate was -3 mV s⁻¹. The immobilization amount were 2.0×10^{11} particles cm⁻² (b), 3.7×10^{11} particles cm⁻² (c), and 5.7×10^{11} particles cm⁻² (d).

6.3.2 アミド結合を介して導入した末端カルボキシル基ビオロゲン(V-COOH)修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極系

アミド結合を介してビオロゲンを導入し、末端にカルボキシル基を有する修飾膜上に金ナノ粒子を固定化した ITO 電極(ITO/OSiC₄NHCO-C₇-V-C₇-COOH/Au (V-COOH))の構造を、Fig. 6-7 に模式的に示す(スケールは正しくない)。金ナノ粒子は、ビオロゲン膜のポジティブ電荷とネガティブに帯電している粒子間の静電相互作用、末端カルボキシル基との相互作用、未反応の末端アミン基との相互作用の全てまたはいくつかによって修飾電極上に固定化されているものと考えられる。

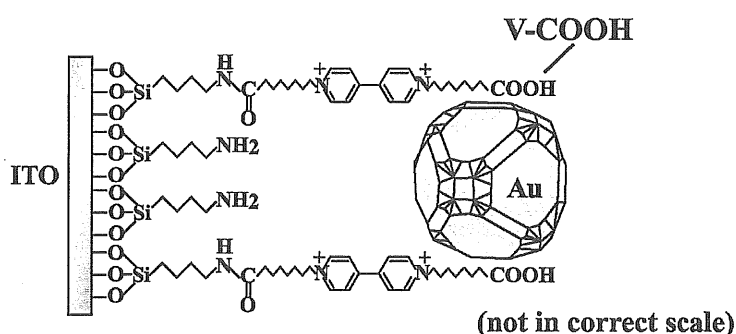


Fig. 6-7 Schematic model for the surface of carboxyl-terminated viologen, V-COOH, attached to pre-assembled aminobutylsiloxane monolayer-modified ITO electrode with immobilized Au nanoparticles (presentation not in correct scale). V-COOH was linked between another terminal COOH of viologen and NH₂ of pre-assembled monolayer.

ビオロゲン修飾電極の金コロイド溶液中への浸漬時間の増加に伴って、定電位 0.0 V での吸収スペクトル(Fig. 6-8-A, a から b, c)に見られるように、吸光度が増大した。プラズモン吸収ピーク高さ(A_{\max})の、金コロイド溶液中への浸漬時間依存性を、Fig. 6-8-B に示す。V-C₇系と同じ浸漬時間であるにもかかわらず、 A_{\max} の増加が小さかった。修飾膜上に固定化された粒子量は、各々のプラズモン吸収ピーク強度より、二次元最密充填の 22–44%に相当することがわかり、金ナノ粒子固定化量の増加が確認された。ただし、Fig. 6-8-A-c の長波長領域の波形より、粒子量が 44%のときには部分的に凝集が起こっている可能性がある。

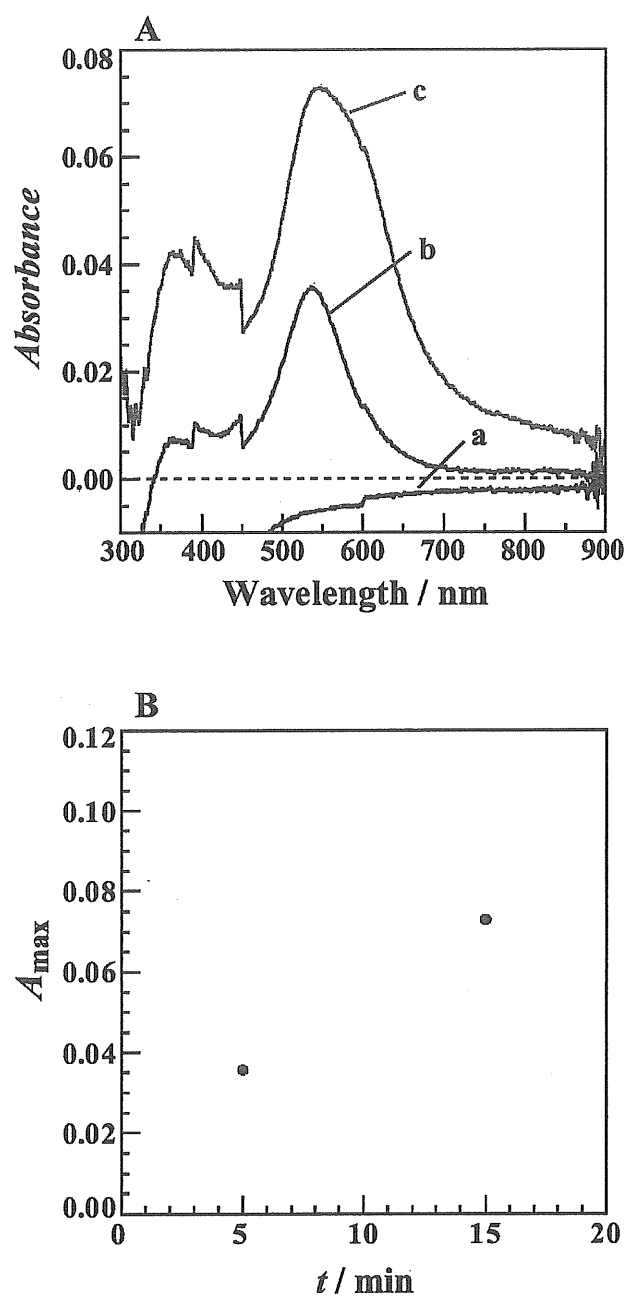


Fig. 6-8. Typical absorption spectrum in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for a V-COOH modified ITO electrode without (a) and with two different amount of immobilized Au nanoparticles (b, c) at 0.0 V (part A) and plot of plasmon absorption peak height (A_{max}) against immersion time (t) (part B). In part A, the immobilization amount were 2.1×10^{11} particles cm^{-2} (b), and 4.2×10^{11} particles cm^{-2} (c).

V-COOH 膜修飾 ITO 電極は、金粒子非存在下において、被覆量 $\Gamma = 6.96 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ (at $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$)、式量電位 $E^{0'} = -0.494 \text{ V}$ で一対の可逆性の良い $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 対の酸化還元反応を示した (Fig. 6-9-a)。この電極での被覆量は、第5章で示した多結晶金ディスク電極上の VT 単分子層最大被覆量約 17% に相当し、密にビオロゲンが固定化されていないことがわかった。これは、未反応の末端アミン基が多く残っており、V-COOH 膜を末端アミン膜で希釈した膜 (混合膜) に相当すると考えられる。このことから、ビオロゲンのダイマー化が起こりにくいと予想される。また、 $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ の時の (ΔE_p , $\Delta W_{1/2}$, C_d (at 0.0 V)) の値のセットは、(20 mV, 115 mV, $11.4 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$) であった。

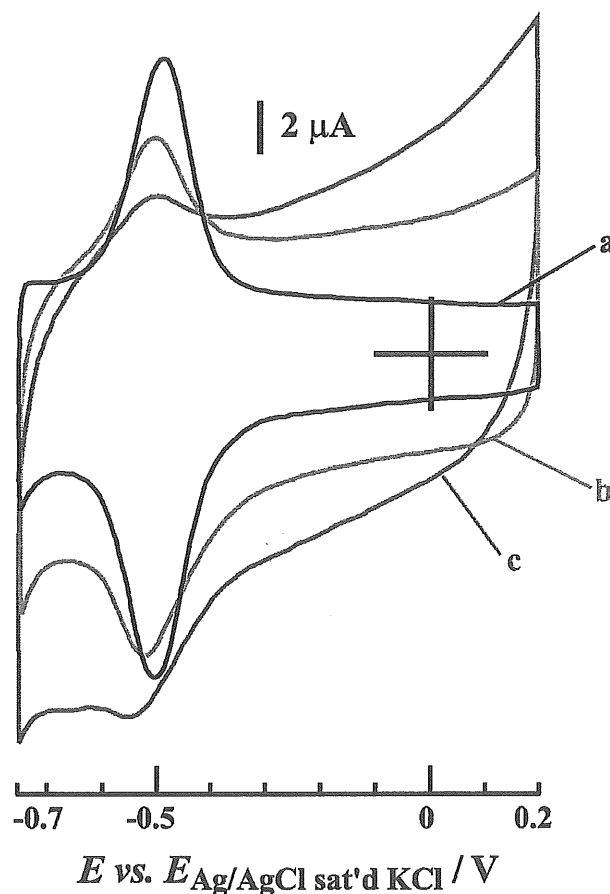


Fig. 6-9. Cyclic voltammogram at a sweep rate of 100 mV s^{-1} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Fig. 6-8 without (a) and with Au nanoparticles (b, c). The immobilization amount were $2.1 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ (b), and $4.2 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$ (c).

Fig. 6-9-b, c は、金粒子固定化後に測定した CV である。 $(\Gamma, \Delta E_p, \Delta W_{1/2}, C_d)$ の値のセットは、Fig. 6-9-b で $(4.27 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}, 15 \text{ mV}, 130 \text{ mV}, 27.6 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})$ 、Fig. 6-9-c で $(2.53 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}, 20 \text{ mV}, 150 \text{ mV}, 40.6 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2})$ であった。Fig. 6-9-b, c のピークセパレーションおよび半値幅は、金粒子固定化前の Fig. 6-9-a とほぼ同じであり、6.3.1 の V-C₇ 系と同様に、粒子固定化量が増えるにしたがってビオロゲン反応量が見かけ上減少した。また、粒子固定化量が増えるにしたがって、粒子の充放電に対応するに二重層電流の増大が見られ、この二重層分の粒子量依存性は、6.3.1 の V-C₇ 系(Fig. 6-3)での応答とほぼ同程度であった。

Fig. 6-10-a, b, c は、 $\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{\text{rms}}$ 、 $f = 14 \text{ Hz}$ での三つの典型的な PMTA スペクトルを示す。6.3.1 と同様に、金ナノ粒子なしの系(a)、および粒子ありの系(b, c)において、ビオロゲンの酸化還元が起こらない電位($E_{dc} = 0.0 \text{ V}$)(b)、および酸化還元が起こる電位($E_{dc} = -0.500 \text{ V}$)(a, c)で PMTA スペクトルを測定した。

Fig. 6-10-a は、金粒子固定化前に測定した E^0 での PMTA スペクトルであり、 V^{2+} と V^{*+} との間の差吸収スペクトルに相当する。ただし、先ほどの V-C₇ 系(Fig. 6-4-a)とは少し異なり、390 nm および 580 nm 付近の PMTA バンドは、 V^{*+} ダイマーの存在比が大きいときの吸収を示している。この PMTA スペクトルと比較するために、溶液中での V-COOH ビオロゲン酸化体および還元体の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(Fig. 6-11)。30.6 μM V-C₇ のリン酸緩衝液(pH 7.0)の UV-Vis 吸収スペクトル(a, V^{2+} : 無色)を測定し、このセルにごく微量のジチオナイトを加えてセル内を均一にした後 UV-Vis 吸収スペクトル(b, V^{*+} : 青色)を測定した。ジチオナイト添加後も、溶液中に沈殿は見られなかった。 V^{*+} の吸収スペクトルは、387 nm、397 nm に鋭いダブルピーク、および 602 nm にピークを示し、PMTA スペクトルとは対照的に、溶液中では V^{*+} モノマーの存在比が大きいことがわかった。また、金ナノ粒子固定化前の V-COOH 膜修飾 ITO 電極の定電位 UV-Vis 差吸収スペクトル $Abs(-0.7 \text{ V}) - Abs(0.0 \text{ V})$ からも、ノイズは大きいですが、400 nm、600 nm 付近に V^{*+} に由来するピークが得られた(データは

示していない)。

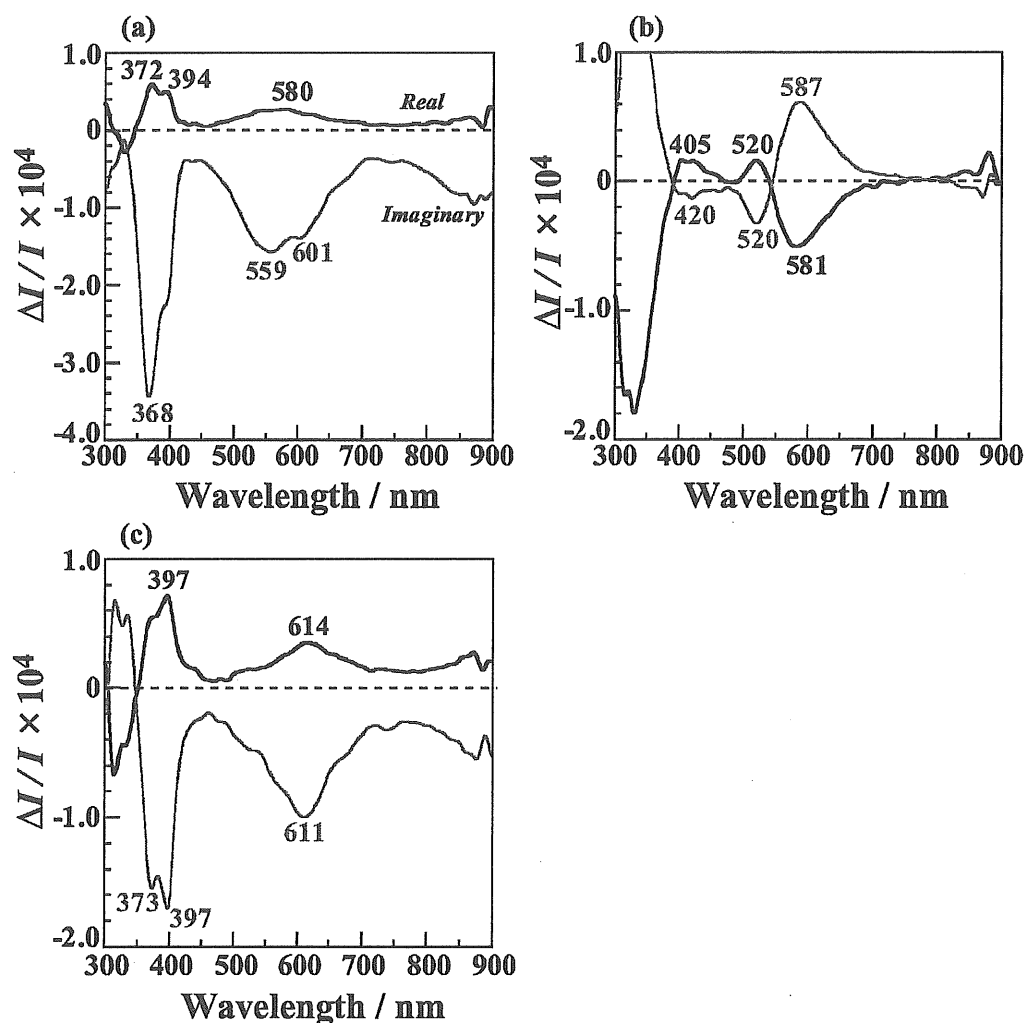


Fig. 6-10. PMTA spectra with perpendicular incident in 0.1 M phosphate buffer solution for the same modified ITO electrode as Figs. 6-8 and 9. PMTA spectra measured at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}. (a) without Au nanoparticles at $E_{dc} = -0.500$ V, (b) with an immobilization amount of 2.1×10^{11} particles cm⁻² at $E_{dc} = 0.0$ V, (c) with an immobilization amount of 2.1×10^{11} particles cm⁻² at $E_{dc} = -0.500$ V. Peak wavelengths of spectra were typed in the figures. Thick line is the real part, while thin line is the imaginary part.

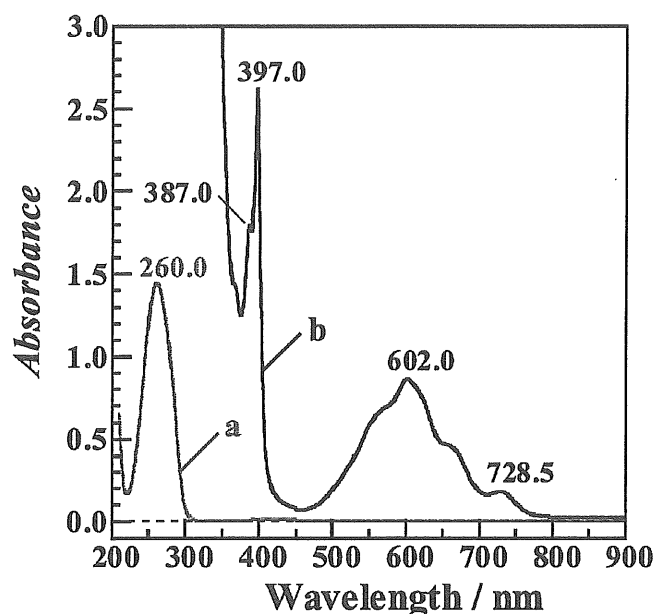


Fig. 6-11. Typical absorption spectrum of 30.6 μM V-COOH + 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) at two different oxidation forms before (a) and after addition of an extremely small amount of dithionite (b).

中心電位がビオロゲンの酸化還元を起こらないポジティブな電位にあると (Fig. 6-10-b)、V-C₇系 (Fig. 6-4-b) と同様に、金ナノ粒子の充放電による PMTA 応答が得られた。すなわち、プラズモン吸収極大の 520 nm 付近に上向きの PMTA バンドを、580 nm 付近に下向きのバンドを示した。

金粒子固定化後の E^0 での PMTA スペクトルを Fig. 6-10-c に示す。金ナノ粒子を 22% 固定化したにもかかわらず、顕著な金ナノ粒子の充放電応答成分は見られず、ほぼビオロゲンの酸化還元応答のみが観測された。充放電応答成分がないことは、Fig. 6-10-c の PMTA スペクトルから Fig. 6-10-a の PMTA スペクトルを引き算した金ナノ粒子有無による差 PMTA スペクトルからも確認された (データは示していない)。これは、金粒子の充放電応答とビオロゲンの酸化還元応答の足し合わせ波形を与えた 6.3.1 での V-C₇系での応答 (Fig. 6-4-c) とは異なる。このとき、粒子を固定化の前後で、ピークが

580 nm から 614 nm へシフトした(Fig. 6-10, a から c)。さらに、粒子固定化量を 44%まで増やしても、粒子の充放電応答は抽出されなかった。また、粒子固定化量の増大によって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまい $V^{2+/+}$ のピーク高さや面積が見かけ上小さくなったが、PMTA スペクトルでは応答の大幅な減衰はなく、 V^{+} シグナルとして明瞭に観測された。

いくつかの波長での PMTA シグナルの電位依存性を、金ナノ粒子固定化前後で測定した。カソード方向への線形電位掃引下での典型的な PMTA ボルタモグラム($\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{\text{rms}}$ 、 $f = 14 \text{ Hz}$ 、 $v = -3 \text{ mV s}^{-1}$)を、金ナノ粒子固定化前後において Fig. 6-12 の a から c に示す。金ナノ粒子の有無のよらずに、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 付近では、 -0.5 V 付近にピークを有するボルタモグラムが得られた。これは、Fig. 6-9 の CV で求めた E^0 に対応する。ただし、粒子固定化量が増大するにしたがって(Fig. 6-12, b から c)、ピーク強度が減少した。また、金ナノ粒子固定化量が多いときには(Fig. 6-12-c)、ボルタモグラムの $-0.3 \text{ V} \sim 0.0 \text{ V}$ 範囲において、粒子の充放電に対応する PMTA 強度の増大が見られた。

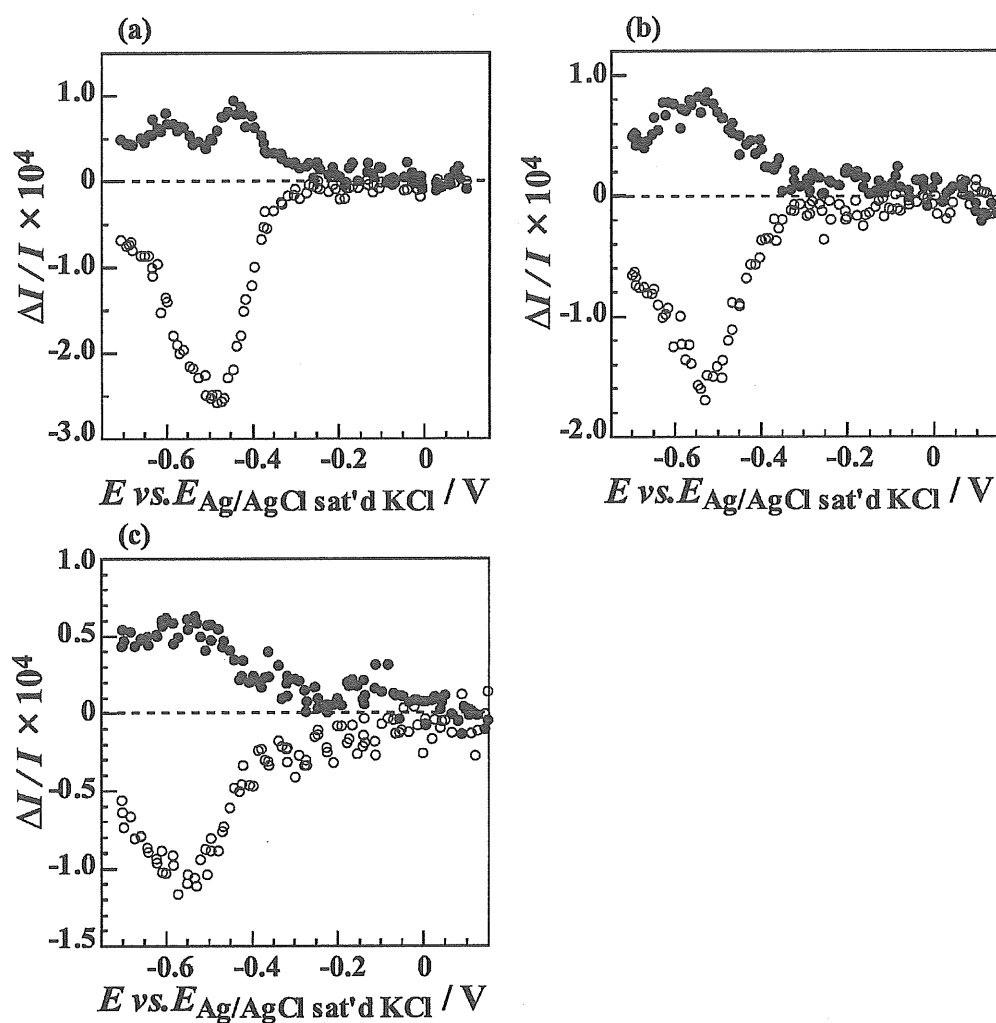


Fig. 6-12. PMTA voltammograms of the incident light at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-8 to 10. Potential sweep rate was -3 mV s⁻¹. (a) without Au nanoparticles at $\lambda = 395$ nm, (b) with an immobilization amount of 2.1×10^{11} particles cm⁻² at $\lambda = 400$ nm, (c) with an immobilization amount of 4.2×10^{11} particles cm⁻² at $\lambda = 400$ nm.

6.3.3 アミド結合を介して導入した V-C₇ 修飾膜上に固定化した金ナノ粒子の粒子成長とキャラクタリゼーション

6.3.1 において、分光電気化学応答におけるビオロゲン由来の応答に、粒子固定化量依存性が見られた。すなわち、金コロイド溶液中への浸漬時間の増加に伴った粒子固定化量の増大にしたがって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまいビオロゲンの酸化還元応答が露わに反映されなかったが、PMTA スペクトルでは、応答強度の大幅な減衰はなく V^{+} シグナルとしては明瞭に観測できた。そこで、粒子を成長させることによる金ナノ粒子被覆層の増大においても、ビオロゲンの応答が影響を受けるか否かを実験した。

実験項の手順に従って、6.3.1 で扱ったのと同様の金ナノ粒子修飾電極を準備した。ビオロゲン膜上の疎に固定化された 11.5 nm 粒子を種にして、HAuCl₄ を含む粒子成長水溶液中に浸漬することによって、粒子を成長させることを試みた。このときの粒子成長テクニックは、文献[5,6]を参考にした。文献[5,6]によれば、アモルファスな球形金ナノ粒子への成長が起こることが予想される。よって、この粒子成長では、金コロイド溶液中への浸漬時間の増加によって得られる一定の厚みの粒子被覆層(11.5 nm)の増大とは異なり、粒径の大きな粒子被覆層を構築できると考えられる。この粒子被覆層の違いが、ビオロゲンの応答に 6.3.1 とは異なる影響を及ぼすとも予想されるし、また、ビオロゲンの応答が本系の粒子被覆層の構造の違いに敏感でなければ、6.3.1 での応答と同様の傾向を示すとも予想される。

金ナノ粒子固定化前(Fig. 6-13-a)、固定化後(Fig. 6-13-b)、および粒子成長後の 0.0 V での吸収スペクトル(Fig. 6-13-c)を示す。成長溶液中に浸漬することで、金ナノ粒子のプラズモン吸収帯の強度増大、およびピーク波長のレッドシフトが観測された(Fig. 6-13, b から c)。吸光度の増大は、ビオロゲン膜上の金ナノ粒子の粒径成長の寄与であると考えられる。しかし、はじめに固定化された粒子からの成長以外にも、新たな粒子が固定化された可能性があり、その寄与は小さいと予想されるがゼロではない。な

ぜならば、文献[6]によれば、種粒子を固定化していない ITO 電極を成長溶液に浸漬した場合にも、ITO 電極上に金アモルファス結晶がまばらに観察されたからである。同様に、ピーク波長の 13 nm のレッドシフト(Fig. 6-13, b から c)も粒径の成長の寄与が大きいと考えられる。ただし、10 nm 程度のピークのレッドシフトならば、単に粒子固定化量が増加した系においてもしばしば観測されるので、粒径成長の影響のみであるとは断言できない。また、Fig. 6-13-c の長波長域の吸収ピーク波形より、部分的な凝集、もしくは粒子成長による粒子形状の変形が起こっている可能性がある。

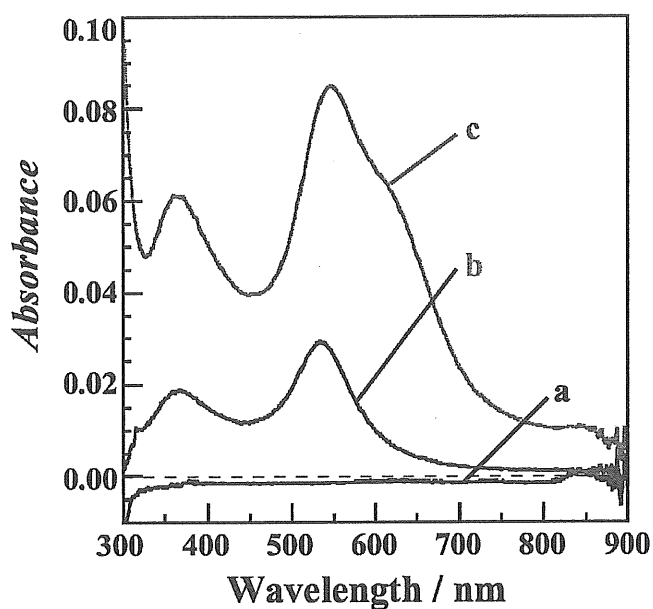


Fig. 6-13. Typical absorption spectrum in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for a V-C₇ modified ITO electrode without (a) and with immobilized Au nanoparticles (b, c) at 0.0 V. (b) with an immobilization amount of 1.3×10^{11} particles cm⁻², and (c) with particles after growth.

Fig. 6-14 は、金ナノ粒子固定化前の定電位差吸収スペクトル $Abs(-0.7\text{ V}) - Abs(0.0\text{ V})$ 、すなわちビオロゲン一電子還元体($V^{\bullet+}$)の吸収スペクトルから酸化体(V^{2+})のスペクトルを引き算したスペクトルである。ノイズは大きいですが、400 nm、600 nm 付近に $V^{\bullet+}$ に由来するピークが得られた。

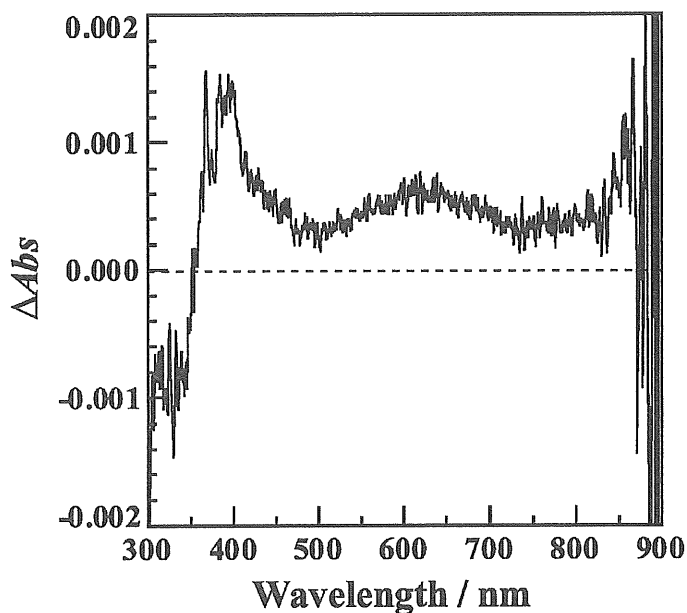


Fig. 6-14. Difference absorption spectrum in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Fig. 6-13 without Au nanoparticles measured at constant potentials: the spectrum at 0.0 V was subtracted from that at -0.7 V .

CV では、粒子成長後にはビオロゲンの酸化還元ピークが明確に観測されなかった (Fig. 6-15-c)。一方で、 -0.4 V 付近にカソードピークと -0.1 V 付近にアノードピークが出現したが、これらの由来は不明である。粒子の充放電に対応する二重層電流の増大が見られた。例えば、 0.0 V での CV の電流幅から求めた二重層容量 C_d は、粒子成長前には $25.6\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ であった (Fig. 6-15-b) のに対し、粒子成長後には $54.5\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ となった (Fig. 6-15-c)。この増大は、粒径増大もしくは粒子固定化量の増加に由来するものと思われる。

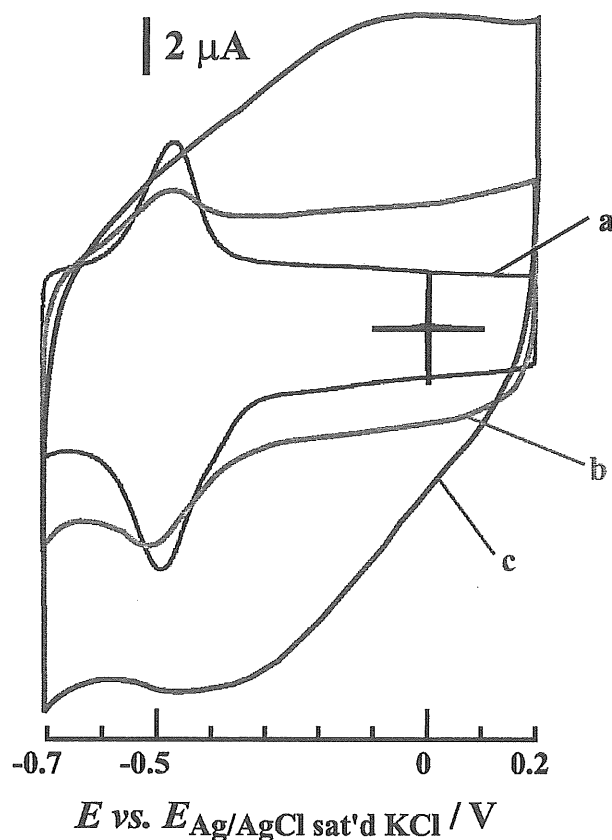


Fig. 6-15. Cyclic voltammogram at a sweep rate of 100 mV s^{-1} in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-13 and 14 without (a) and with immobilized Au nanoparticles (b, c). (b) with an immobilization amount of $1.3 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$, (c) with particles after growth.

Fig. 6-16-a, b, c は、 $\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{\text{rms}}$ 、 $f = 14 \text{ Hz}$ での三つの典型的な PMTA スペクトルを示す。

Fig. 6-16-a は、金粒子固定化前に $E_{dc} = -0.470 \text{ V}$ で測定した PMTA スペクトルであり、ビオロゲンの酸化還元による応答を与えた。すなわち、先ほどの Fig. 6-4-a と同様に、 V^{2+} と V^{+} との間の差吸収スペクトルに相当する。

Fig. 6-16-b は、金ナノ粒子の成長後において、 E_{dc} がビオロゲンの酸化還元電位よりも十分にポジティブな電位にあって、ビオロゲンの酸化還元が起こらない時の PMTA スペクトルである。450–700 nm のプラズモン吸収波長領域でのバイポーラなスペクトル構造から、金ナノ粒子の充放電による PMTA 応答が確認された。

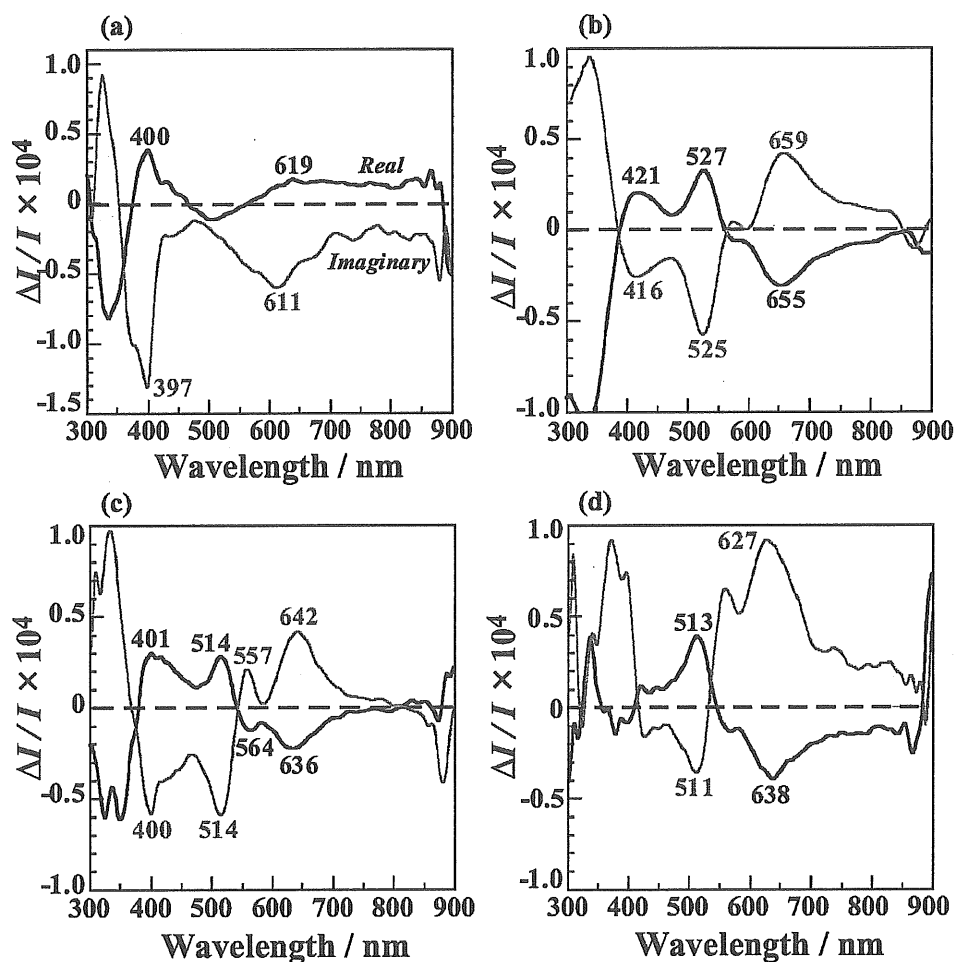


Fig. 6-16. PMTA spectra (a–c) and difference PMTA spectrum (d) with perpendicular incident in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-13 to 15. PMTA spectra measured at $f = 14$ Hz and $\Delta E_{ac} = 70$ mV_{rms}. (a) without Au nanoparticles at $E_{dc} = -0.470$ V, (b) with particles after growth at $E_{dc} = 0.0$ V, (c) with particles after growth at $E_{dc} = -0.470$ V. Subtraction of line a from c gave line d. Peak wavelengths of spectra were typed in the figures. Thick line is the real part, while thin line is the imaginary part.

E_{dc} をビオロゲンの酸化還元電位に等しくして測定した PMTA スペクトル(Fig. 6-16-c)でも、主に粒子の充放電による応答が得られた。Fig. 6-16-b との比較から、400 nm 付近のピークが V^{*+} の吸収に由来する応答であると推定できる以外は、Fig. 6-16-b のピーク波形とほぼ同じである。また、中心電位がよりネガティブである Fig. 6-16-c では、粒子の充放電由来の 520 nm 付近の上向きのピークがブルーシフトしており($E_{dc} = 0.0 \text{ V} \rightarrow -0.470 \text{ V}$ に対して、 $\lambda_p = 527 \text{ nm} \rightarrow 514 \text{ nm}$)、この傾向は、アミノウンデカンチオール単分子膜修飾金電極上に金ナノ粒子を固定化した系での ER 応答の中心電位依存性[12]と一致した。

また、Fig. 6-16-c の PMTA スペクトルから、Fig. 6-16-a の PMTA スペクトルを引き算した金ナノ粒子有無による差 PMTA スペクトルを Fig. 6-16-d に示す。得られた波形は、450–700 nm のプラズモン吸収波長領域でのバイポーラなスペクトル構造から、主に粒子の充放電応答に由来することがわかった。しかし、Fig. 6-16-d の波形は、Fig. 6-16-b のスペクトルとは一致しておらず、このことから、Fig. 6-16-c の PMTA スペクトルが粒子の応答とビオロゲンの酸化還元応答の足し合わせ応答であるとは必ずしも言えない。

いくつかの波長での PMTA シグナルの電位依存性を、金ナノ粒子固定化前後(Fig. 6-17-a, b)および粒子成長後(Fig. 6-17-c)に測定した。カソード方向への線形電位掃引下での典型的な PMTA ボルタモグラム($\Delta E_{ac} = 70 \text{ mV}_{rms}$ 、 $f = 14 \text{ Hz}$ 、 $v = -3 \text{ mV s}^{-1}$)を、粒子固定化前(Fig. 6-17-a)、粒子固定化後(Fig. 6-17-b)、および粒子成長後(Fig. 6-17-c)において示す。 $\lambda = 400 \text{ nm}$ では、 -0.5 V 付近にピークを有するボルタモグラムが得られた。これは、Fig. 6-15-a, b の粒子固定化前後の CV で求めた E^0 に対応する。ただし、粒子固定化後、粒子成長後となるにしたがって、 -0.5 V 付近のピーク強度が弱くなり、一方、 $-0.2 \text{ V} \sim 0.1 \text{ V}$ 範囲での粒子の充放電に対応する PMTA 応答強度の増大が見られた。

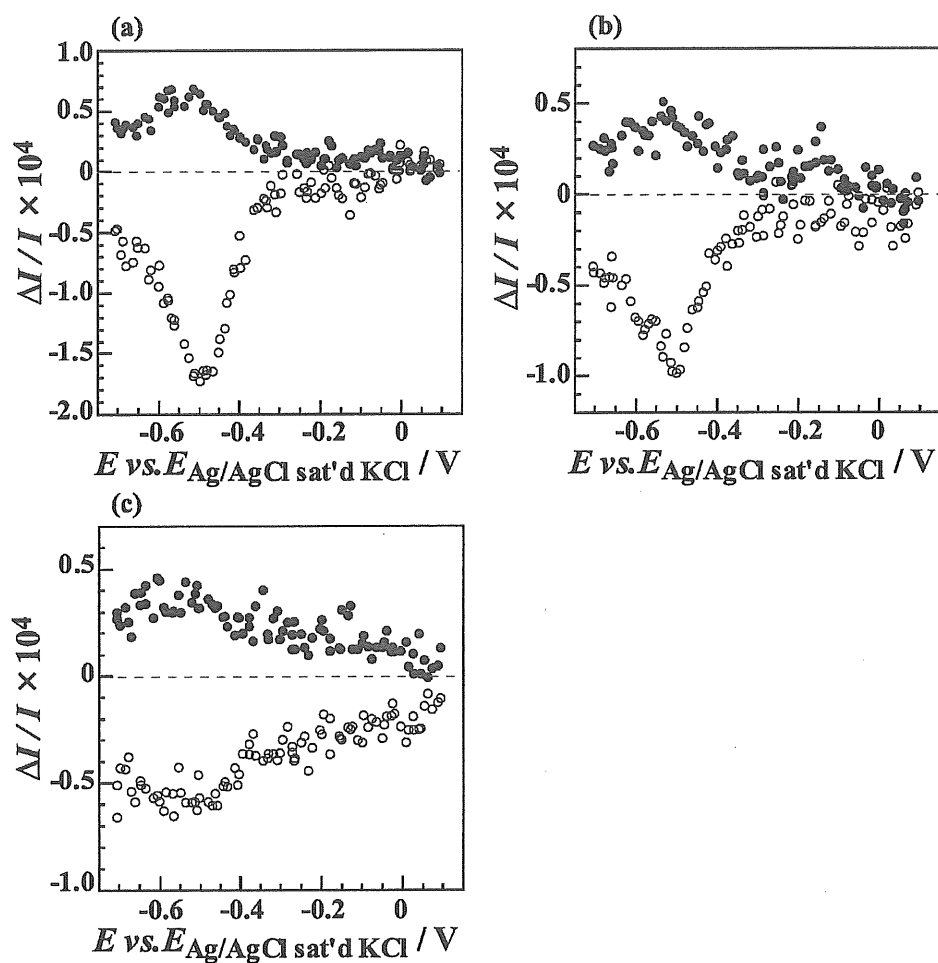


Fig. 6-17. PMTA voltammograms at 400 nm of the incident light at $f = 14 \text{ Hz}$ and $\Delta E_{\text{ac}} = 70 \text{ mV}_{\text{rms}}$ in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.0) for the same modified ITO electrode as Figs. 6-13 to 16 without (a) and with immobilized Au nanoparticles (b, c). Potential sweep rate was -3 mV s^{-1} . (b) with in immobilization amount of $1.3 \times 10^{11} \text{ particles cm}^{-2}$, (c) with particles after growth.

6.4 まとめ

この章では、ITO 電極表面へアミド結合を介して導入した二種のビオロゲン($V-C_7$ および $V-COOH$)膜上に金ナノ粒子を固定化した系において、*in situ* での紫外・可視透過分光測定を定電位および、交流電位変調下で行った結果を記述した。第5章で議論した系とは対照的に、粒子とビオロゲンとの両者の応答の足し合わせにほぼ相当する結果を得た。粒子固定化量の増大にしたがって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまい、 $V^{2+}/V^{•+}$ の反応量が見かけ上減少したが、PMTA スペクトルでは応答強度の大幅な減衰はなく、 $V^{•+}$ シグナルとして明瞭に観測できた。また、ビオロゲン膜上に固定化した金ナノ粒子を種として成長させることによって構築した、構造および被覆率の異なる粒子被覆層が、ビオロゲン応答へ与える影響を見るための実験結果からは、粒子とビオロゲンとの両者の応答の足し合わせであるとは必ずしも言えなかった。おそらく、本系での粒子被覆層の構造の違いが、ビオロゲン応答に異なる影響を及ぼしているものと推測される。

本章と第5章とを総合して考えると、第二のプロブ光を用いた分光測定などが、金ナノ粒子と近傍分子との相互作用を見極めるために有用なデータを提供する可能性がある。励起光 = プロブ光とする従来の測定では、プラズモン励起寿命が短いために相互作用の抽出に限界があり、電極界面での検討例も少ないが、強い連続励起光照射下で弱いプロブ光を用いた新規なマルチモード *in situ* 分光測定手法群(透過吸収、反射、弾性散乱など)を行うことにより、電極界面粒子のプラズモン励起に基づく特性を解明できると期待できる。実際、第5章の Fig. 5-5 と類似の系に、532 nm レーザー光またはチョッピング光照射を行いながらプロブ光の透過測定を行った結果、得られた PMTA スペクトル波形は、532 nm レーザー光照射(< 100 mW)の影響を受けないことがわかり、少なくとも特異的なスペクトルの出現が、粒子による電磁場増強によるものではないことがわかった。

さらに、これまでの結果より、金ナノ粒子の近傍に色素分子が存在する系のスペクトルをさらに精査するためには、系中での色素分子の存在比を広い範囲で制御できること(条件 I)が望ましく、また Maxwell-Garnett 理論に当てはめて媒体有効誘電率モデル[18]で解釈できる可能性を議論するためには、条件 I に加えて十分な膜厚が確保できること(条件 II)が必須である。よって、上記条件を満たす最適系の構築が、さらなる検討の鍵となるであろう。

参考文献

- [1] T. Sagara, N. Kato, A. Toyota, N. Nakashima, *Langmuir*, **18**, 6995 (2002).
- [2] 例えば、A. N. Shipway, I. Willner, *Chem. Commun.*, **2001**, 2035.
- [3] M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13119 (2004).
- [4] 朝日剛, 特定領域研究「光機能界面の学理と技術」平成 16 年度 A03 班会議, 2004 年 11 月.
- [5] J. Zhang, M. Kambayashi, M. Oyama, *Electrochem. Commun.*, **6**, 683 (2004).
- [6] M. Kambayashi, J. Zhang, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 81 (2005).
- [7] K. R. Brown, M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
- [8] J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir*, **19**, 9065 (2003).
- [9] B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414 (2003).
- [10] A. A. Umar, 小山宗孝, *Rev. Polarogr.*, **51**, 170 (2005).
- [11] A. A. Umar, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 818 (2006).
- [12] T. Sagara, Y. Fujihara, T. Tada, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E239 (2005).
- [13] T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1205 (2002).
- [14] D. A. Brevnov, H. O. Finklea, H. V. Ryswyk, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 100 (2001).
- [15] T. Sagara, H. Maeda, Y. Yuan, N. Nakashima, *Langmuir*, **15**, 3823 (1999).
- [16] T. Sagara, H. Tsuruta, N. Nakashima, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 255 (2001).
- [17] T. Sagara, N. Kaba, M. Komatsu, M. Uchida, N. Nakashima, *Electrochim. Acta*, **43**, 2183 (1998).
- [18] 例えば、C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2963 (1994).

第7章 結論

7.1 総括

最近十数年間で様々な機能性分子で修飾した金属ナノ粒子の作製に力が注がれ、電極／溶液界面においても機能性ナノ素構造体として世界的に注目されているなか、電極表面上でまさに機能した状態でのナノ粒子の存在状態や特異的物性の理解はさほど進んでいなかった。また、新しい機能系を開発するためには電極表面上の金属ナノ粒子の組織構造、電荷状態や周囲のミクロ化学環境の把握が必須であるが、粒子の動的挙動を含めて *in situ* に明らかにした研究は、国内外とも限られている。これらを解明し、金属ナノ粒子特有の物性・機能を電極電位の関数としてダイナミックに制御することができれば意義深い。本論文では、電極表面上に固定化した金ナノ粒子の特性と挙動について、分光電気化学測定を用いることによって動的な視点からアプローチすることを目指し、電極機能を支配する動的ミクロ化学環境の把握と、それに基づくマクロの応答の記述を目的とした。そのため、金ナノ粒子を有機単分子膜修飾 ITO 電極上に固定化した系を基本系として取り上げて、その分光電気化学応答を、様々な時間スケールおよび周波数領域において測定した。一方、プラズモン光励起下で粒子が示す電磁的効果は、粒子近傍の色素の光化学的性質を大きく左右する可能性が示唆されている。しかし、光照射下での電子的相互作用が常温で直接検討された例はない。そのため、ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の近傍に酸化還元色素であるビオロゲン分子を修飾した系に着目し、電位の関数として *in situ* 透過吸収スペクトル測定を行った。

第1章では、既報の研究を含めて、本研究の目的および課題について述べた。

第2章では、本研究において主となる測定法(PMTA 分光法)の原理を述べた。

第3章では、「ITO 電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の

定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトル」について述べた。電極界面における金ナノ粒子のプラズモン吸収バンドの電位依存変化を、シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極において詳細に検討した。電位をネガティブにすると電極から金ナノ粒子へ電子が注入され、粒子のプラズモン吸収帯がシャープになり強度が増大してブルーシフトした。スペクトルシフトおよび PMTA シグナルは、主に電極電位の変化に応答した金粒子の充放電過程によるものである、と解釈した。粒子-電極間の電子移動が良好に起こっていることは、溶液種の酸化還元応答がほぼ可逆的に起こることからも確認した。電位ステップクロメトリーを用いることによって求めた充放電電荷量は、11.5 nm 一粒子において、1 V の電位変化あたり約 1500 電子に相当し、これは Mie-Drude モデルと良い一致を示した。スペクトル変化は、界面電場よりもむしろ、金粒子の電荷変化との良いシンクロナイズーションを示した。このことは、電位変調下での動的スペクトル変化が静的スペクトル変化の電位依存性に一致したことからわかる。

第4章では、「シロキサン単分子膜修飾 ITO 電極上に固定化した金ナノ粒子の電位ステップに応答したスペクトル変化の時間依存性」について述べた。電位ステップに応答した吸光度の過渡応答は、速い成分と遅い単一指数関数成分の足し合わせであることがわかり、遅い成分の変化相対比および遅い緩和時定数は、入射光波長および電位ステップ方向に依存した。Cl⁻や Br⁻のような特異吸着電解質アニオンの存在下では、特にポジティブ電位において、速い成分の減衰と同時に、全スペクトル変化に対する遅い緩和の変化量が増大した。また、吸光度および電荷変化の同時測定の結果より、粒子の遅い充電は、吸光度変化の遅い成分に追従した。さらに、過渡応答曲線は溶液相の攪拌によって影響を受けないことがわかり、スペクトル変化応答がいくつかの金ナノ粒子の表面過程もしくは ITO 電極と粒子間の電荷移動過程によって支配されている可能性が指摘できる。

第5章では、「電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチ

オンを配置したときの特異的な ER および吸収スペクトル」について述べた。ITO 電極上の金ナノ粒子表面にビオロゲンチオールを配置した系で、ビオロゲンの酸化還元電位付近において、粒子の充放電応答ともビオロゲンの酸化還元応答ともその両者の応答の足し合わせとも異なる特異的な応答を、金ナノ粒子のプラズモン吸収帯の近傍で観測した。これは、金ナノ粒子-ビオロゲン還元体間の電子的カップリング、または表面増強ラマン散乱における化学効果に対応する CT 的な吸収を反映したスペクトル変化である可能性が指摘できる。結果はまた、特異性が電極基板(金電極および ITO 電極)に依存しないことを示した。他の色素を用いた結果より、特異的なスペクトルの出現には、プラズモン吸収帯とのスペクトルの重なりが必要である可能性が示唆されたが、出現条件の把握や定量的なスペクトル解釈には、さらなる検討が必要である。

第6章では、「金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化した ITO 電極の透過分光測定および成長溶液を用いた粒子成長」について述べた。ITO 電極表面へアミド結合を介して導入した末端メチル基ビオロゲン膜(V-C₇)上に金ナノ粒子を固定化した場合に得られた応答は、第5章で議論した系とは対照的に、粒子の充放電応答とビオロゲンの酸化還元応答の両者の応答の足し合わせにはほぼ相当した。粒子固定化量の増大にしたがって、CV では二重層充電電流に埋もれてしまい、 $V^{2+}/V^{•+}$ の反応量が見かけ上減少したが、PMTA スペクトルでは応答強度の大幅な減衰はなく、 $V^{•+}$ シグナルとして明瞭に観測できた。一方、末端カルボキシル基ビオロゲン(V-COOH)を用いた場合には、金ナノ粒子を44%まで固定化後でさえも、金ナノ粒子の充放電応答成分はほとんど抽出されず、ほぼビオロゲンの酸化還元応答のみに相当する応答が観測された。また、ビオロゲン膜上に固定化した金ナノ粒子を種として成長させることによって、異なる構造および被覆率の粒子被覆層を構築した場合にも、粒子とビオロゲンとの両者の応答の足し合わせであると必ずしも言えなかった。おそらく、本系での粒子被覆層の構造および被覆率の違いが、ビオロゲン応答に異なる影響を及ぼしている可能性が指摘できる。しかし、金ナノ粒子の近傍に酸化還元色素分子が存在する系において、

定量的なスペクトル解釈や特異スペクトルの出現条件の把握、金ナノ粒子と近傍分子との相互作用の見極めには、未だ不十分である。さらなる精査のためには、最適系の構築が必須であり、また、第二のプロブ光を用いた分光測定なども有用なデータを提供する可能性がある。

以上、本論文では、電極／溶液界面という特異的な反応場における金ナノ粒子の特性および挙動、また、電極表面上に固定化された素構造体としての金ナノ粒子と周囲分子種との相互作用を、分光電気化学的手法によって明らかにした結果を中心に述べてきた。これまでに、透明ITO電極上に固定化した金ナノ粒子の透過吸収スペクトルを、定電位および電位変調下で直接測定する手法を確立した。有機単分子膜上の金ナノ粒子の充放電を定量的に把握し、充放電過程が、時間スケールによらずに粒子のプラズモン吸収帯の変化に追従していることなどがわかった。また、酸化還元色素の共存下で金ナノ粒子が特異的なスペクトル変化を示すことがあることがわかった。UV-Vis波長域において、単分子層レベルの V^{*+} の吸光係数が金ナノ粒子の吸光係数よりも非常に小さいために、これまで電極界面でのスペクトルの特性が注目されていなかったが、*in situ* 電位変調分光法を用いることによって、小さな変化を高感度に検出でき、世界に先駆けた新発見へとつながった。さらにこの結果は、「酸化還元活性な発色団をもつ分子を、金ナノ粒子と共に電極上に導入し、電位の関数としてスペクトルを測定したとしても、それは酸化還元活性種の真のスペクトルを与えるとは限らない」ことを物語っている。すなわち、金ナノ粒子近傍での光学的局所マイクロ化学環境が、プラズモン光励起下で特異な状態にあることを示唆しており、電極界面における金ナノ粒子の動的光機能性を本質的に理解するために重要なデータを与えた。

7.2 今後の展望

光学透明 ITO 電極は、機能性電極の基板材料として重要な地位を占めている。よって、ITO 電極表面上での金属ナノ粒子特有の物性および機能を電極電位の関数としてダイナミックに制御し、電位で可逆にスイッチできる反応場の構築が期待される。もし、電位で可逆駆動した動的機能を発揮しうる系が ITO 電極を用いて実現できれば、センサーや光電子素子などの機能性電極の開発において、新たな局面を提供できる。

金属ナノ粒子を用いた研究の一つとして、電子機能を生かすことを目指した研究が注目されている。その一つは、単一もしくは極少量粒子での究極のナノ電子部品であり、例えば、トランジスタやセンサー、メモリーなどが挙げられる。一方、高度に制御されたナノ粒子組織体にマクロな機能を求めることも研究の目指すところの一つである。前者に関しては、クーロンブロッケードや量子効果を利用することが有望であると言われている。後者においては、本研究で明らかになった分光電気化学応答もしくは *in situ* 分光手法が貢献できるものと期待する。

また、金属ナノ粒子は、光電変換素子への応用や、燃料電池用の電極構成材料への応用において重要な電気化学触媒活性などでも注目されている。粒子の積層固定化によるナノサイズの多孔質状電極の作製などに見られるように、電極比表面積を稼ぐことによる高効率化・高活性化を狙った研究が多い中、金属ナノ粒子特有の光機能や電子機能を発揮させるためには、個々の粒子のナノ物性の理解を基礎として、集合化・組織化によって発現する機能を実現させる必要がある。すなわち、ナノデバイスとして十分に機能を発揮させるためには、欠陥のないナノ粒子集合体が望ましい。金属ナノ粒子を用いた機能性電極の研究展開・応用への鍵の一つは、金属ナノ粒子が周囲に醸し出す局所的なマイクロ化学環境を見極めることであり、ここでも、本研究で明らかになった分光電気化学応答、または *in situ* 分光手法が貢献できるはずである。

以上に述べたように、電極表面上に固定化した金ナノ粒子の特性と挙動を活用して、「動的ミクロ化学環境」をキーワードとした観点からまとめ、金属ナノ粒子を導入して初めて電気化学界面で発現する動的機能を設計してダイナミクスを制御する指針が提案され、応用展開へと貢献できることを期待する。

論文リスト

- [1] “Anomalous Electreflectance and Absorption Spectra of Viologen Radical Cation in Close Proximity of Gold Nanoparticles at Electrified Interfaces”,
Takamasa Sagara, Naoyuki Kato, Ayumi Toyota, Naotoshi Nakashima, *Langmuir*, **18** (18), 6995-7001 (2002).
- [2] “UV-visible transmission absorption spectral study of Au nanoparticles on a modified ITO electrode at constant potentials and under potential modulation”,
Ayumi Toyota, Naotoshi Nakashima, Takamasa Sagara, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **565** (2), 335-342 (2004).
- [3] “Time dependent spectral change upon potential step perturbation for Au nanoparticles immobilized on organic monolayer-modified ITO electrode”,
Ayumi Toyota, Takamasa Sagara, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **286**, 62-69 (2006).
- [4] “Spectroelectrochemical studies of co-immobilized gold nanoparticles and viologen molecules on a modified ITO electrode”,
Ayumi Toyota, Takamasa Sagara, 投稿準備中.

謝辞

本論文の執筆を遂行するにあたり、適切な御指導、御助言を賜りました長崎大学工学部 大西正義教授、長崎大学工学部 清水康博教授、および長崎大学工学部 田邊秀二助教授に、心より感謝いたします。

本研究の間、絶えず熱意に満ち、かつ思慮深い御指導、御鞭撻を賜りました長崎大学工学部 相樂隆正教授に、心より感謝いたします。分光電気化学法・PMTA 測定法の原理、そして装置の操作法など、細かい点に至るまで、貴重な時間を割いて御指導いただきました。また、研究中のどんなときも、私の質問に懇切丁寧に応えていただきました。本当に有り難うございました。

本研究に対して適切な御指導、御助言を頂きました九州大学大学院工学研究院 中嶋直敏教授に、心より感謝いたします。

実験に関して貴重な御助言を頂き、また、研究室での能率的で快適な研究生活環境を整えていただきました長崎大学工学部 村上裕人助教授、長崎大学工学部 永谷広久助手に、心より感謝いたします。

研究生活において、事務的な手続きや身近なお世話をしていただきました結城直子様に、深く感謝いたします。

研究に関する測定にあたり快く御協力いただきました、長崎県工業技術センター 馬場恒明博士、長崎大学工学部 松尾勝技官、長崎大学 協同研究交流センター、長崎大学工学部 応用物理化学研究室の皆様方に、感謝いたします。

また、財団法人 理工学振興会からの研究助成金のご支援を頂いたことをここに感謝いたします。

そして、日々の生活において、多大な御指導、御助言を頂きました中西尚志博士(現物質・材料研究機構 物質研究所 研究員)をはじめとする諸先輩方に深く感謝いたします。また、日々の研究生活において、苦楽を共にし、互いに励まし合った長崎大

学工学部 分子システム学研究室の田中泰彦氏、植松宏平氏をはじめとする同輩、後輩の皆様にご心より感謝いたします。楽しく有意義な研究生活を送れましたのも皆様のおかげです。とりわけ、私が研究を進めるにあたって貴重な討論を頂いたことに重ねて感謝いたします。

最後に、本研究は、これまでの私の大学生活を温かく見守り、励まし続けてくれた家族によって支えられ成し得たものであります。ここに深く感謝の念を捧げます。

平成18年9月 豊田 歩